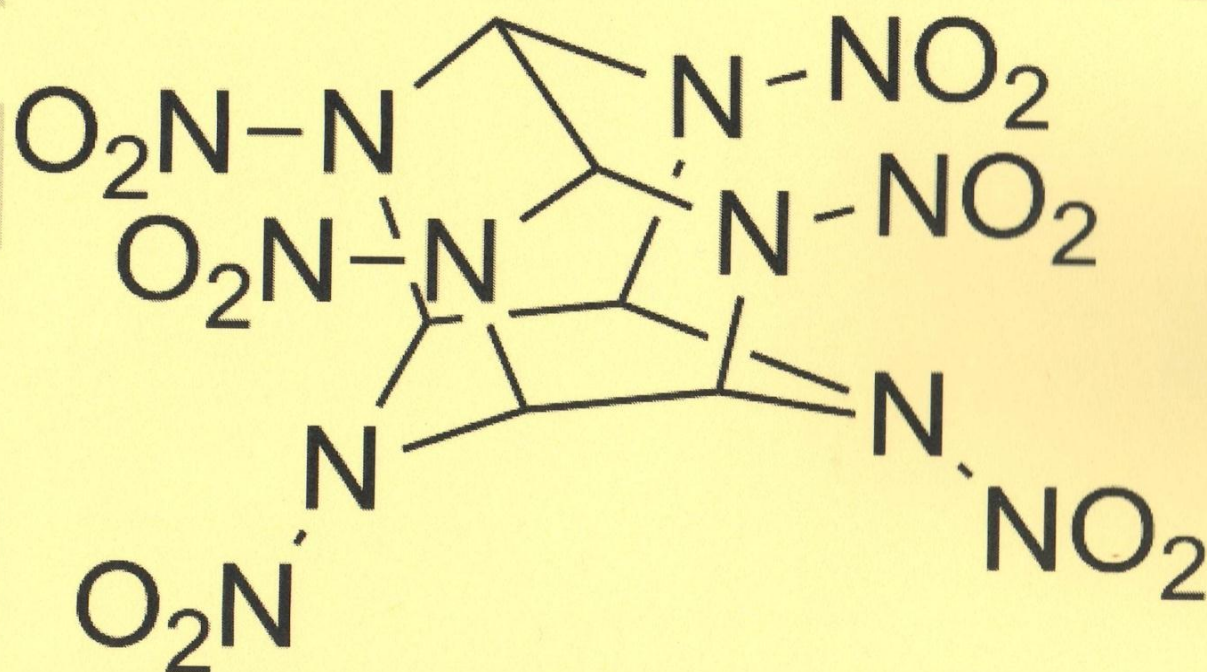


VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

**Д.А. Пятаков
В.М. Чернышев**

**ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ГЕТЕРОЦИКЛОВ**



**Новочеркасск
ЮРПУ (НПИ)
2013**

Министерство образования и науки Российской Федерации
ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
(Новочеркасский политехнический институт) имени М.И. Платова

Д.А. Пятаков
В.М. Чернышев

**ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ**

Новочеркасск
НОК
2013

УДК 547.791.3.021:001.891

ББК 24.1

П 99

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грант 14.B37.21.0827, а также частично в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки 3.2107.2011.

Рецензент: доктор технических наук И.Ю. Жукова

Пятаков Д.А., Чернышев В.М.

П 99 Высокоэнергетические материалы на основе азотсодержащих гетероциклов : учебное пособие / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ). – Новочеркасск: Изд-во «НОК», 2013. – 84 с.
ISBN 978-5-8431-0288-3

В учебном пособии систематизированы современные методы получения высокоэнергетических материалов на основе азотсодержащих гетероциклов. Описаны отдельные представители производных пятичленных гетероциклов с двумя (пиразолы, имидазолы и фуразаны), тремя (1,2,3-триазолы и бензотриазолы, 1,2,4-триазолы) и четырьмя (тетразолы) атомами азота в цикле, шести-членных гетероциклов (1,2,4-триазины и тетразины), а также производные карбасных гетероциклов.

Пособие предназначено для магистров ВУЗов, обучающихся в рамках направления 240100 «Химическая технология» по профилю «Химическая технология органических веществ». Также оно может быть полезным для аспирантов, преподавателей и научных работников, специализирующихся в области химии гетероциклических соединений и высокоэнергетических материалов.

УДК 547.791.3.021:001.891

ББК 24.1

ISBN 978-5-8431-0288-3

©Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

© Пятаков Д.А., Чернышев В.М., 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ	11
1.1 ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ АТОМАМИ АЗОТА	11
1.1.1 ПИРАЗОЛЫ	11
1.1.2 ИМИДАЗОЛЫ	14
1.1.3 ФУРАЗАНЫ И ФУРОКСАНЫ	18
1.2 ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ТРЕМЯ АТОМАМИ АЗОТА	29
1.2.1 1,2,3-ТРИАЗОЛЫ И БЕНЗОТРИАЗОЛЫ	29
1.2.2 1,2,4-ТРИАЗОЛЫ	36
1.3 ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ЧЕТЫРЬМЯ АТОМАМИ АЗОТА	50
ТЕТРАЗОЛЫ	50
2 ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ	58
2.1 ТРИАЗИНЫ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ	58
2.2 ТЕТРАЗИНЫ	69
3 КАРКАСНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ	79

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнергетические вещества (ВВ), под которыми чаще всего понимают взрывчатые вещества, известны человечеству с давних времен. По-видимому, первым ВВ стал дымный порох – смесь селитры, древесного угля и серы, изобретенный в Китае в 10 веке. Изначально дымный порох применялся в пиротехнике, но быстро нашел применение и в военном деле, где его господство ощущалось вплоть до 19 века. На рубеже 18-19 веков были открыты такие исторические важные ВВ, как фульминат серебра («гремучее серебро»), 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) и фульминат ртути(II) («гремучая ртуть»). 19 век ознаменовался созданием целого ряда практически важных ВВ уже промышленного масштаба: тринитроглицерина – 1847 г., 2,4,6-тринитротолуола (тротил) – 1863 г., 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексана (гексоген) – 1897 г. и др. В 20 веке было синтезировано очень большое количество новых высокоэнергетических веществ, причем значительная часть ВВ – гетероциклические соединения. В настоящее время ВВ широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Например, ВВ используются в горном деле при добыче полезных ископаемых и сейсморазведке, в строительстве при уплотнении просадочных грунтов, разрушении старых зданий, прокладке автомобильных и железных дорог, в сельском хозяйстве при осушении болот, корчевании пней и т.д., при борьбе со стихийными бедствиями (например, при тушении пожаров, управляемом сходе лавин), при получении сверхтвердых материалов (алмаза, нитрида бора и др.), а также в военном деле.

Взрывчатыми веществами называют индивидуальные вещества или смеси, способные под влиянием какого-либо внешнего воздействия (нагревание, удар, трение, взрыв другого взрывчатого вещества и т.п.) к быстрой самораспространяющейся химической реакции с выделением большого количества энергии и образованием газов [1]. Такое химическое превращение ВВ принято называть *взрывчатым превращением*, а расстояние, на которое перемещается фронт реакции в единицу времени, – *скоростью взрывчатого превращения*.

В зависимости от свойств взрывчатого вещества и вида воздействия на него взрыв может протекать в форме *детонации* или *горения*. При *детонации* реакция распространяется очень быстро (1-10

км/с в зависимости от природы взрывчатого вещества, свойств и размеров заряда) в результате передачи энергии посредством ударной волны. При детонации газы совершают огромную механическую работу, деформируя (дробя) и перемещая на значительное расстояние находящиеся в контакте с ними материалы, что составляет *местное (бризантное)* и *фугасное* действие взрыва, соответственно (см. ниже).

Горение – вид взрывчатого превращения, при котором передача энергии от одного слоя взрывчатого вещества к другому происходит путем теплопроводности и излучения тепла газообразными продуктами. Скорость горения (от десятых долей мм/с до десятков см/с) в значительно большей степени зависит от природы взрывчатого вещества, чем скорость детонации, и может быть увеличена путем добавки катализаторов и повышения начальных температуры и давления.

Взрывчатые вещества обладают определенными характеристиками. Наиболее важными из них являются:

- чувствительность к внешним воздействиям;
- энергия (теплота) взрывчатого превращения;
- скорость детонации;
- бризантность;
- фугасность.

Чувствительность – характеристика ВВ, определяющая вероятность возникновения взрыва при каком-либо внешнем воздействии.

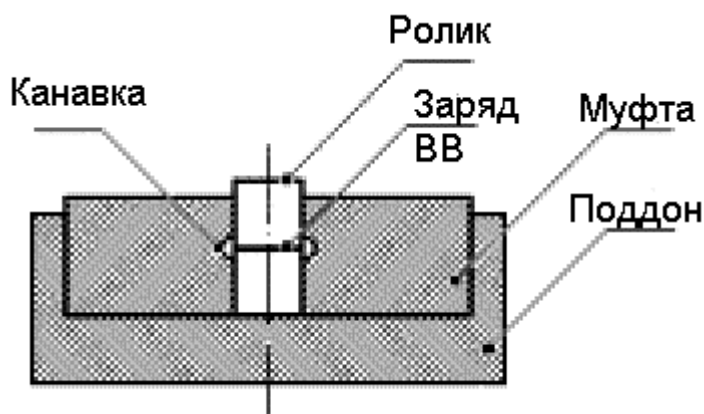


Рисунок 1

Чувствительность ВВ чаще всего представляют в виде минимального значения какого-либо внешнего воздействия (начального импульса), которое с определённой (чаще всего 100-процентной) вероятностью приводит к взрыву этого ВВ в стандартных условиях. Наиболее распространёнными являются следующие виды чувствительности ВВ:

- к удару;
- к трению;
- к нагреву (температура вспышки);
- к воздействию пламени;
- к воздействию искры и др.

Например, нижний предел чувствительности к удару определяется, согласно ГОСТ 4545-88, как максимальная высота, с которой сбрасываемый на навеску ВВ (0,1 г) 10-килограммовый груз не вызывает взрыва за 25 сбрасываний (Рис. 1) Эта характеристика является очень важной для организации безопасного производства, перевозки и применения ВВ.

Теплота взрывчатого превращения ВВ – это количество тепла, которое выделяется при взрыве 1 моль (*мольная теплота взрыва*) или 1 кг (*удельная теплота взрыва*) ВВ. Теплота взрывчатого превращения рассчитывается теоретически на основе реакций взрывчатого превращения ВВ или определяется опытным путем с помощью калориметрических установок.

Скорость детонации – это скорость распространения взрывчатого превращения по массе ВВ. Скорость детонации определяется составом и состоянием заряда, условиями взрывания и при одинаковых условиях ее значение постоянно. Такое свойство делает скорость детонации одной из важнейших характеристик взрывчатых веществ.

Определение скорости детонации проводят различными спосо-

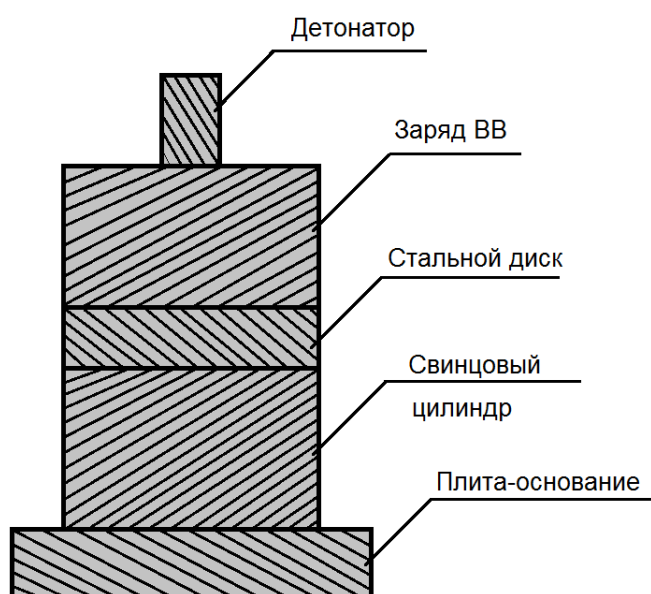


Рисунок 2

бами, например, радиointерферометрическим методом (в основе лежит эффект Доплера) – измерение доплеровского сдвига частоты радиоволны сантиметрового или миллиметрового диапазона, отражаемой от детонационной волны. Обычная скорость детонации промышленных ВВ 2,5-6,5 км/с. Чем выше скорость детонации, тем вы-

ше давление образующихся при взрыве газов и эффективность действия взрыва.

Бризантность — это способность ВВ при взрыве производить дробление среды в непосредственной близости к заряду (несколько его радиусов). Определение бризантности проводят путем т.н. пробы Гесса — подрывом заряда массой 50 г, установленного на свинцовом цилиндре диаметром 40 мм и высотой 60 мм (Рис. 2). После подрыва заряда измеряется уменьшение высоты свинцового цилиндра. Разность между средними высотами цилиндра (в мм) до и после взрыва является мерой бризантности ВВ (ГОСТ 5984-99).

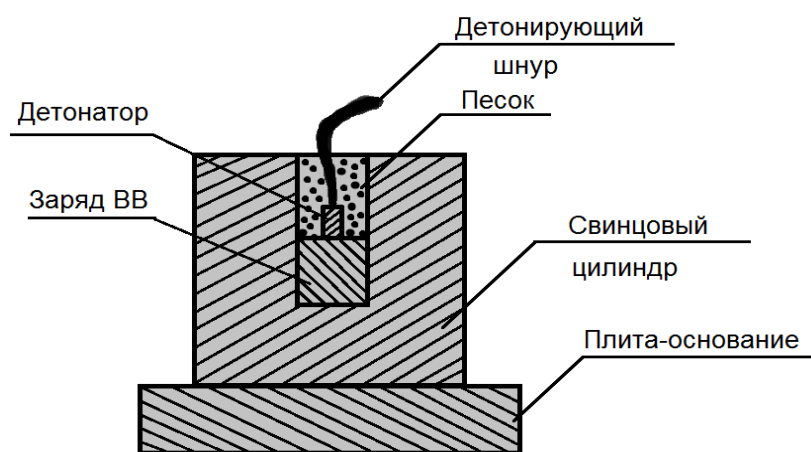


Рисунок 3

Фугасность ВВ служит мерой его общей работоспособности, разрушительного, метательного и иного действия взрыва. Основное влияние на фугасность оказывает объём газообразных продуктов взрыва.

Точное определение истинной работоспособности связано с техническими трудностями,

поэтому обычно фугасность определяют и выражают в относительных единицах по сравнению со стандартными взрывчатыми веществами (как правило, кристаллическим тротилом). Для измерения таким образом фугасности часто применяют термин *тротильный эквивалент*.

Оценку фугасности проводят путем подрыва заряда массой 10 г, установленного внутри свинцового цилиндра (часто называемого бомбой Трауцля). До и после подрыва заряда измеряется объём полости внутри цилиндра. Разность между ними с учётом влияния температуры и капсюля-детонатора сравнивается с результатами испытания кристаллического тротила (ГОСТ 4546-81).

Горение при определенных условиях может переходить в детонацию. По условиям этого перехода взрывчатые вещества делят на:

- иницирующие (первичные) ВВ;
- бризантные (вторичные) ВВ;
- пороха (метательные ВВ).

Иницирующими (первичными) называют ВВ, которые легко воспламеняются от слабого начального импульса (удара, трения, накола и др.) и горение которых способно быстро переходить в детонацию при атмосферном давлении. Способность иницирующих ВВ, взятых в небольших количествах, возбуждать детонацию других ВВ называется их *иницирующей способностью*. Она характеризуется предельным иницирующим зарядом, т. е. минимальным количеством иницирующего ВВ, способным в определенных условиях вызывать детонацию бризантного ВВ. Иницирующая способность первичного ВВ при одном и том же вторичном заряде, использованном при одних и тех же условиях, зависит от ряда факторов (плотности иницирующего ВВ, степени его чистоты, размеров кристаллов и др.) [2].

К *бризантными (вторичным)* относят такие ВВ, детонация которых происходит от воздействия детонации другого ВВ. Бризантные ВВ менее чувствительны к внешним воздействиям, чем иницирующие ВВ. Основными характеристиками бризантных ВВ служат бризантное и фугасное действия взрыва (см. выше), что определяет использование бризантных ВВ в режиме детонации для промышленных взрывных работ, снаряжения боеприпасов и др. [3]

Пороха (метательные ВВ) – это такие ВВ, горение которых не переходит в детонацию даже при больших давлениях (сотни МПа). Главной особенностью порохов является их надёжное, устойчивое горение в жестких условиях применения (быстро растущее давление до десятков и сотен МПа, большие динамические перегрузки, перепады температуры), что обеспечивает их применение в качестве твердых ракетных топлив.

По химическому составу ВВ классифицируют на *индивидуальные* и *смесевые*. Индивидуальные ВВ представляют собой индивидуальные химические соединения. Наиболее важными среди такого типа ВВ являются нитрат аммония NH_4NO_3 , перхлорат аммония

NH_4ClO_4 , азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, пикриновая кислота, тротил, гексоген, октоген (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан) и др. Смесевые ВВ – это смеси, в качестве компонентов которых используют как взрывчатые, так и невзрывчатые соединения. Часто смеси содержат вещества, способные окисляться, или горючее (напр., порошкообразный металл, древесная мука), и окислитель (например, NH_4ClO_4 , NH_4NO_3 , HNO_3 , N_2O_4). Используются также смеси мощных индивидуальных ВВ с флегматизаторами (парафин и др. легкоплавкие вещества), позволяющими улучшить технологические свойства взрывчатых веществ, снизить их чувствительность к внешним воздействиям.

Благодаря структурному разнообразию и возможности направленно варьировать структуру (а значит, и свойства) органические соединения составляют основную часть потенциальных индивидуальных ВВ. Органические ВВ принято классифицировать по наличию функциональных групп, которые придают взрывчатые свойства соединению (т.н. «эксплозофорные группы»), на следующие классы:

- 1) $-\text{NO}_2$ и $-\text{ONO}_2$ – нитропроизводные и нитроэфиры;
- 2) $-\text{N}=\text{N}-$ и $-\text{N}=\text{N}=\text{N}-$ – диазосоединения и азидопроизводные;
- 3) $-\text{NX}_2$ (X – галоген) – дигалогенамины;
- 4) $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ – органические фульминаты;
- 5) $-\text{OClO}_2$ и $-\text{OClO}_3$ – органические хлораты и перхлораты;
- 6) $-\text{O}-\text{O}-$ и $-\text{O}-\text{O}-\text{O}-$ – органические пероксиды и озониды;
- 7) $-\text{C}\equiv\text{C}-$ – ацетилен и ацетилениды;
- 8) $\text{M}-\text{C}$ – металлоорганические соединения.

Среди органических ВВ особое положение занимают производные полиазотистых гетероциклических соединений, в особенности их нитро-, нитрамино- и азидопроизводные [4]. Для этих веществ, как правило, характерны высокая энтальпия образования (энергоемкость) при высокой кристаллической плотности и большом содержании азота. Эти качества очень важны для повышения эксплуатационных характеристик изделий на основе высокоэнергетических веществ.

Данное учебное пособие посвящено описанию методов получения наиболее перспективных высокоэнергетических веществ на основе полиазотистых гетероциклов.

Литература:

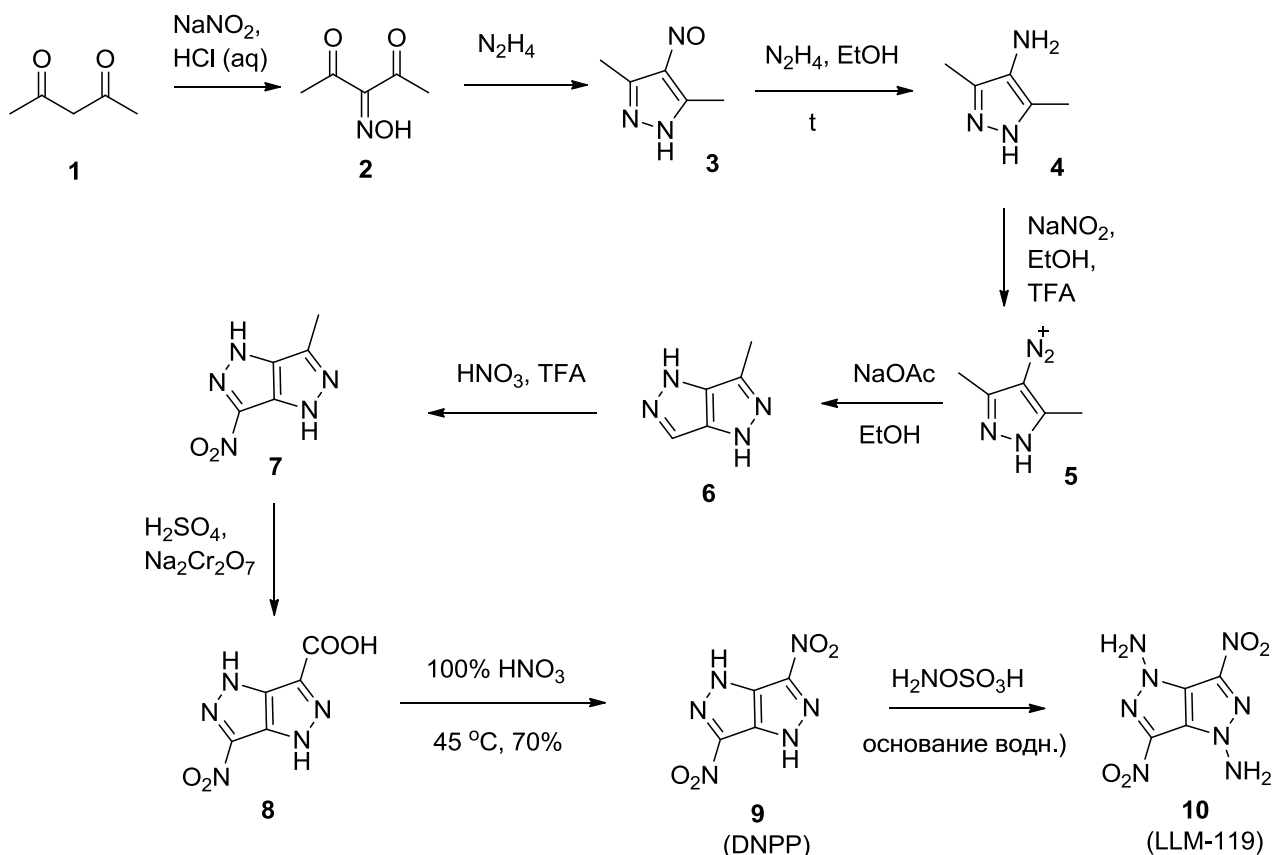
1. Б. С. Светлов. Взрывчатые вещества / Химическая энциклопедия, т. 1. – М.: «Советская энциклопедия», 1988. - с. 365.
2. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ / Л. И. Багал. – М.: «Машиностроение», 1975. – 456 с.
3. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е. Ю. Орлова. - Ленинград: «Химия», 1973. – 688 с.
4. Organic chemistry of explosives / J. P. Agrawal, R. D. Hodgs. – John Wiley and sons, Ltd, 2007. – 384 p.

1 ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

1.1 ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ АТОМАМИ АЗОТА

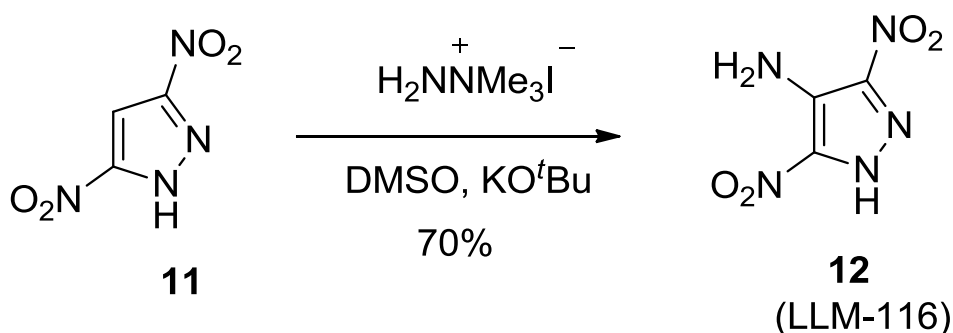
1.1.1 ПИРАЗОЛЫ

На данный момент в области синтеза высокоэнергетических производных пиразола (1,2-диазола) достигнуты довольно значительные успехи [1]. Наибольший интерес представляют конденсированные пиразоло[4,3-*c*]пиразолы. Так, 3,6-динитропиразоло[4,3-*c*]пиразол (DNPP) **9** и 1,4-амино-3,6-динитропиразоло[4,3-*c*]пиразол (LLM-119) **10** были предсказаны [2] как проявляющие эффективность, равную 85% и 104% по отношению к октогену (НМХ, октагидро-1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразоцин; циклотетраметилентетранитрамин). Шевелев и сотрудники [3] впервые синтезировали DNPP (**9**) из 3,5-диметилпиразола. Впоследствии Пагория и сотрудники [4] улучшили синтез, получив DNPP из 2,4-пентандиона **1** с 21%-ным общим выходом.



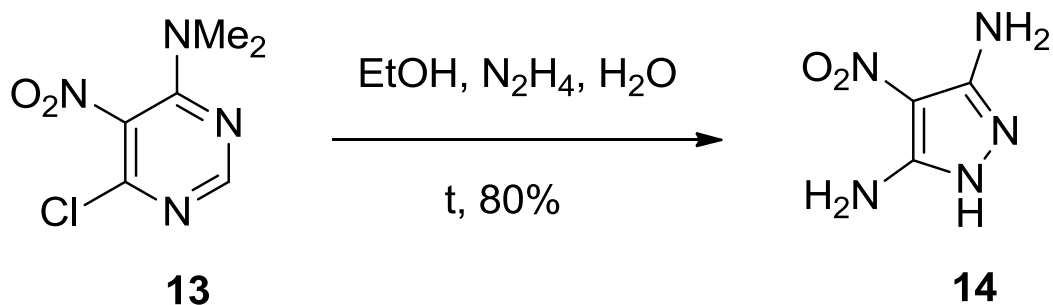
Интересной особенностью этого синтеза является тандем реакций декарбоксилирование-нитрование, который реализуется при обработке соединения **8** абсолютной азотной кислотой при повышенной температуре. Как и предсказывалось из теоретических расчетов, DNPP менее энергоемок, чем HMX, но демонстрирует более высокую термическую стабильность и более низкую чувствительность к воздействию. Аминирование DNPP гидросиламин-О-сульфоновой кислотой [5] в водном растворе основания дает соединение **10** [3], последнее демонстрирует более высокую фугасность, чем DNPP и меньшую чувствительность к удару.

Одним из эффективных приемов увеличения термической стабильности и снижения чувствительности к механическим воздействиям является введение аминогрупп в качестве заместителей при атомах, соседствующих с атомами, несущими нитрогруппы в ароматических системах. Увеличение стабильности ВВ при введении аминогрупп происходит вследствие образования прочных внутри- и межмолекулярных водородных связей между амино- и нитрогруппами. Например, 4-амино-3,5-динитропиразол **12** (LLM-116), который синтезируют аминированием 3,5-динитропиразола **11** с помощью 1,1,1-триметилгидразинийиодида (ТМНН), имеет более низкую чувствительность к удару и более высокую термическую стабильность, чем соединение **11** [6].

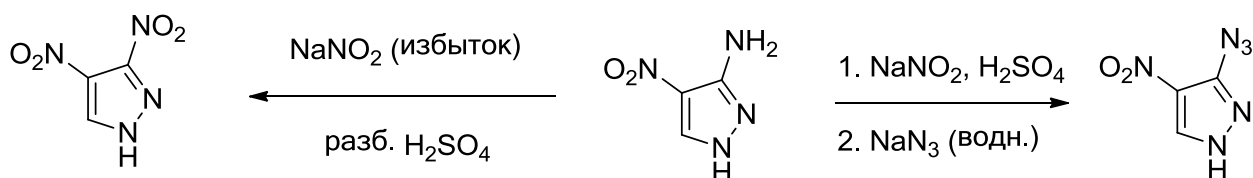


Пулейн и сотрудники [7] синтезировали *N*-замещенные-3,5-диамино-4-нитропиразолы обработкой замещенных пиримидинов с *N*-алкилгидразинами. 3,5-диамино-4-нитропиразол **14** был синтезирован обработкой пиримидина **13** гидразином. Недостатком этой методики являются низкие выходы целевых продуктов, однако, они слу-

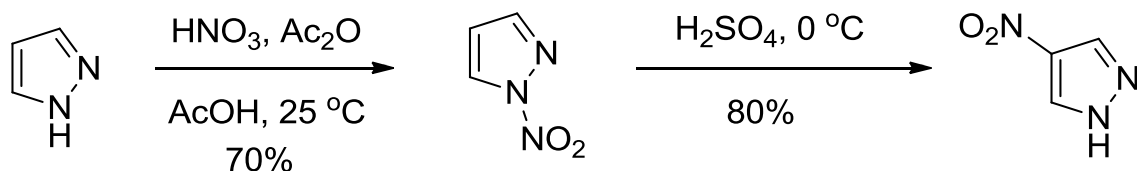
жат полезными исходными соединениями для синтеза малочувствительных взрывчатых веществ.



Общий метод синтеза нитропиразолов включает диазотирование соответствующих аминопроизводных в присутствии избытка нитрита натрия [8]. Диазотирование с последующей обработкой диазопиразолов без выделения азидом приводит к нуклеофильному замещению диазогруппы и образованию высокоэнергетических азидопиразолов [8].



Нитрование производных пиразола азотной кислотой в ангидридах уксусной или трифторуксусной кислот приводит к *N*-нитропиразолам, которые в присутствии концентрированной серной кислоты перегруппировываются в *C*-нитропроизводные. При нитровании пиразолов смесью кислот эта *N*-*C*-перегруппировка нитрогруппы часто протекает *in situ*.



Литература:

1. Organic chemistry of explosives / J. P. Agrawal, R. D. Hodgs. – John Wiley and sons, Ltd, 2007. – 384 p.

2. A review of energetic materials synthesis / G. S. Lee, A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, R. D. Schmidt // *Thermochim. Acta.* - 2002. – Vol. 384, N 1-2. – P. 187-204.

3. Nitropyrazoles / I. L. Dalinger, V. I. Gulevskaya, M. I. Kanishchev, S. A. Shevelev, T. K. Shkineva, B. I. Ugrak // *Russ. Chem. Bull.* – 1993. - Vol. 42, N 6. – P. 1063-1068.

4. J. Cutting, J. Forbes, F. Garcia, R. Lee, D. M. Hoffman, A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, R. D. Schmidt, R. L. Simpson, R. L. Swansiger, Presented at the Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, San Diego, CA, 1998.

5. N-Amination of pyrazoles: a general approach / I. L. Dalinger, S. A. Shevelev, V. M. Vinogradov // *Mendeleev Commun.* - 1993. – Vol. 3, N 3. - P. 111.

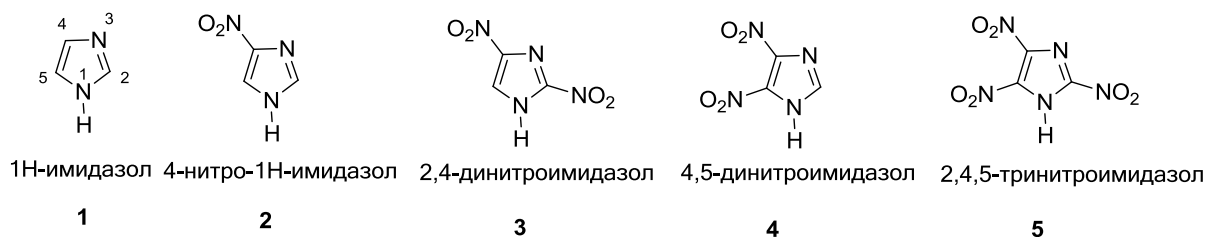
6. A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, R. D. Schmidt, Presented at the 211th American Chemical Society National Meeting, New Orleans, LA, 24–28 March, 1996.

7. New synthetic route to diaminonitropyrazoles as precursors of energetic materials / P. Badol, F. Goujon, J. Guillard, D. Poullain // *Tetrahedron Lett.* – 2003. - Vol. 44, N 31. – P. 5943-5945.

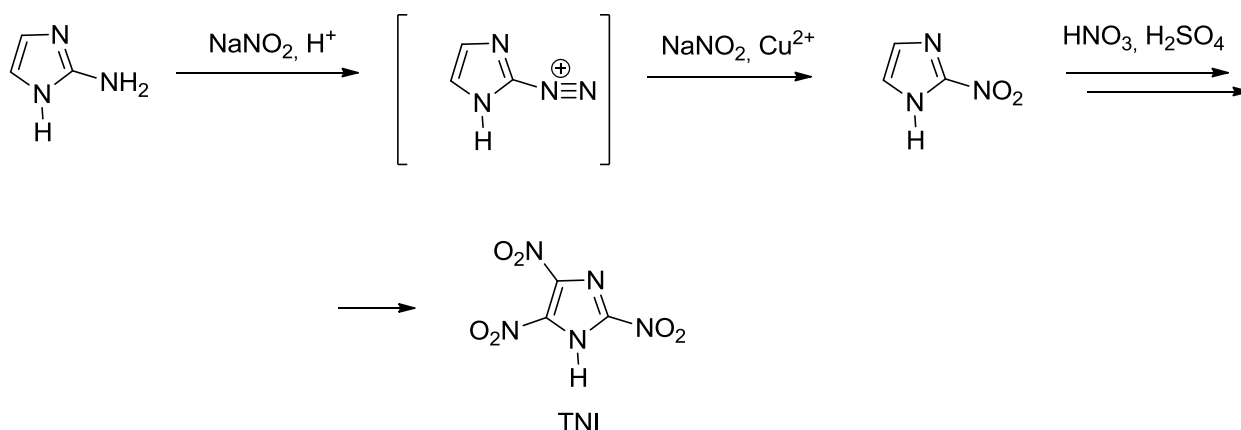
8. Diazotization of aminonitropyrazoles / P. A. Ivanov, N. V. Latypov, M. S. Pevzner, V. A. Silevich // *Chem. Heterocycl. Compd.* - 1976. – Vol. 12. – P. 1355-1359.

1.1.2 ИМИДАЗОЛЫ

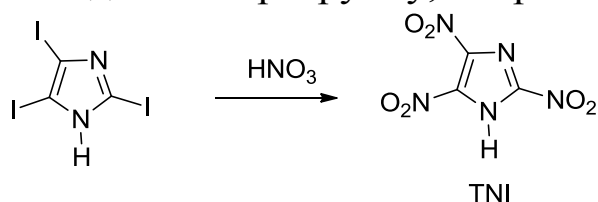
Перспективными ВВ являются нитропроизводные имидазола, в особенности имеющие несколько нитрогрупп в молекулах [1]. Были изучены различные производные нитроимидазола (**1-5**), в том числе 2,4-динитроимидазол [2] 4,5-динитроимидазол [3] 2,4,5-тринитроимидазол [4,5] и 4,4,5,5-тетранитро-2,2'-бензимидазол [6].



Получение таких производных прямым нитрованием имидазола в кислых средах затруднено вследствие дезактивации имидазольного цикла в результате протонирования по атому N3 ($pK_a \sim 7$). Поэтому нитрование проводят в довольно жестких условиях – при нагревании в серно-азотной смеси. Нитрование имидазола протекает в положения 4 и 5, прямым нитрованием возможно получение 4(5)-нитроимидазола и 4,5-динитроимидазола в зависимости от условий проведения реакции [7]. 2,4,5-Тринитроимидазол (TNI) может быть получен последовательным нитрованием 2-нитроимидазола; последний синтезируют диазотированием 2-аминоимидазола в присутствии избытка нитрита натрия и соли меди [7], реакция включает замещение диазогруппы на нитрогруппу.

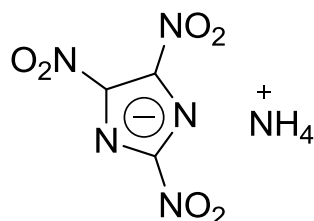


Важным методом синтеза нитроимидазолов, особенно содержащих нитрогруппу в положении 2 имидазольного цикла, является так называемое заместительное нитрование йодимидазолов. Так, при нагревании йодимидазолов в концентрированной азотной кислоте происходит замещение йода на нитрогруппу, например [8]:



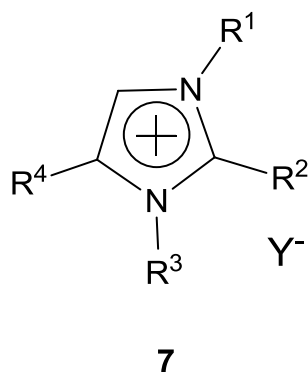
2,4-Динитроимидазол (DNI) является мощным, но намного менее чувствительным ВВ, чем гексоген (гексагидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазин, RDX) и октоген (HMX) [9, 10]. По свойствам он приближается к 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензолу (ТАТБ), при этом, как сообщается [10], его производство может быть менее затратным, чем производство ТАТБ.

В целом, широкое применение нитроимидазолов **2-5** осложняется высокой кислотностью этих соединений, поскольку атом водорода, связанный с атомом азота N¹, способен легко отщепляться в присутствии даже слабых оснований. Поэтому на практике более удобно использовать соли нитроимидазолов, например, аммониевую соль 2,4,6-тринитроимидазола (ANTI). Предлагалось использовать ANTI также в качестве компонента ракетного топлива в смесях с нитратом аммония [8].



6
(ANTI)

Интересны высокоэнергетические соли имидазолия. Соли имидазолия с фторсодержащим анионом доминируют в области ионных жидкостей [11], тем не менее, нитро- и азидозамещенные имидазолы, связанные с нитрат- или перхлорат-ионом, образуют твердые энергетические соли **7a-h** с отличными выходами [12]. Соединения **7a-f** образуются путем обменных реакций соответствующих иодидов с AgClO₄ и AgNO₃, в то время как **7g,h** образуются в результате реакций 2-азидоимидазола с HClO₄ и HNO₃, соответственно. Перхлораты замещенного имидазолия характеризуются более низкими температурами плавления и термической стабильностью, чем соответствующие нитраты.



7a : R¹ = Me, R² = H, R³ = Me, R⁴ = NO₂, Y = ClO₄

7b : R¹ = Me, R² = H, R³ = Me, R⁴ = NO₂, Y = NO₃

7c : R¹ = R² = R³ = Me, R⁴ = NO₂, Y = ClO₄

7d : R¹ = R² = R³ = Me, R⁴ = NO₂, Y = NO₃

7e : R¹ = R² = Me, R³ = Et, R⁴ = NO₂, Y = ClO₄

7f : R¹ = R² = Me, R³ = Et, R⁴ = NO₂, Y = NO₃

7g : R¹ = H, R² = N₃, R³ = H, R⁴ = H, Y = ClO₄

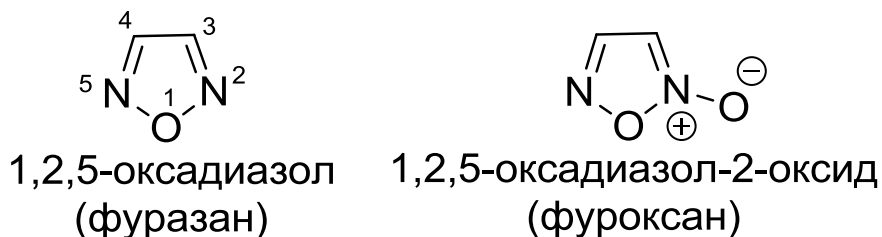
7h : R¹ = H, R² = N₃, R³ = H, R⁴ = H, Y = NO₃

Литература:

1. Organic chemistry of explosives / J. P. Agrawal, R. D. Hodg. – John Wiley and sons, Ltd, 2007. – 384 p.
2. Theoretical studies on the structure of 1,2,4,5-tetranitroimidazole / S.G. Cho, B.S. Park, J.R. Cho // Propellants Explosives Pyrotechnics. – 1999. – Vol. 24. – P. 343–348.
3. Crystal structure of 2,4-dinitroimidazole (2,4-DNI)/ A.J. Bracuti // J. Chem. Crystallogr. - 1995. – Vol. 25. – P. 625–627.
4. Computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole / S.C. Cho, Y.G. Cheun, B.S. Park // J. Mol. Struct.: Theochem. - 1998. – Vol. 432. - P. 41–53.
5. M.D. Coburn, Ammonium 2,4,5-trinitroimidazole, US Patent 4,028,154, USA (1977), CA 88 (2) 9198.
6. Structure of 4,4,5,5-tetranitro-2,2-biimidazole dehydrate / D.T. Cromer, C.B. Storm // Acta Crystallogr. C. – 1990. - Vol. 46. – P. 1957–1958.
7. L. V. Epishina, O. V. Lebedev, L. I. Khmelnitskii, S. S. Novikov and V. V. Sevastyanova // Chem. Heterocycl. Compd. – 1970. - Vol. 6. – P. 465-469.
8. S. S. Novikov, L. I. Khmelnitskii, O. V. Lebedev, L. V. Epishina, and V. V. Sevastyanova // Chem. Heterocycl. Compd. – 1970. - Vol. 6. – P. 614-618.
9. (a) Synthesis and Thermochemistry of Ammonium Trinitroimidazole / H. H. Cady, M. D. Coburn, B. W. Harris, R. N. Rogers // LA-6802-MS(1977), Los Alamos National Laboratory, New Mexico; (b) M. D. Coburn, US Pat. 4 028 154 (1977); Chem. Abstr., 1978, 88, 9198v.
10. C. L. Coon, M. F. Folts, P. F. Pagoria, R. L. Simpson, ‘A New Insensitive Explosive that is Low Cost: 2,4-Dinitroimidazole’, LLNL Report 1–7, Lawrence Livermore National Laboratory, CA.
11. Ionic liquids with fluorine-containing cations / H. Xue, J. M. Shreeve // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – Vol. 2005, N 13 - P. 2573 – 2580.
12. New Energetic Salts Based on Nitrogen-Containing Heterocycles / H. Xue, Y. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve // Chem. Mater. – 2005. – Vol. 17, N 1. – P. 191 – 198.

1.1.3 ФУРАЗАНЫ И ФУРОКСАНЫ

Фуразанами называют производные 1,2,5-оксадиазола.

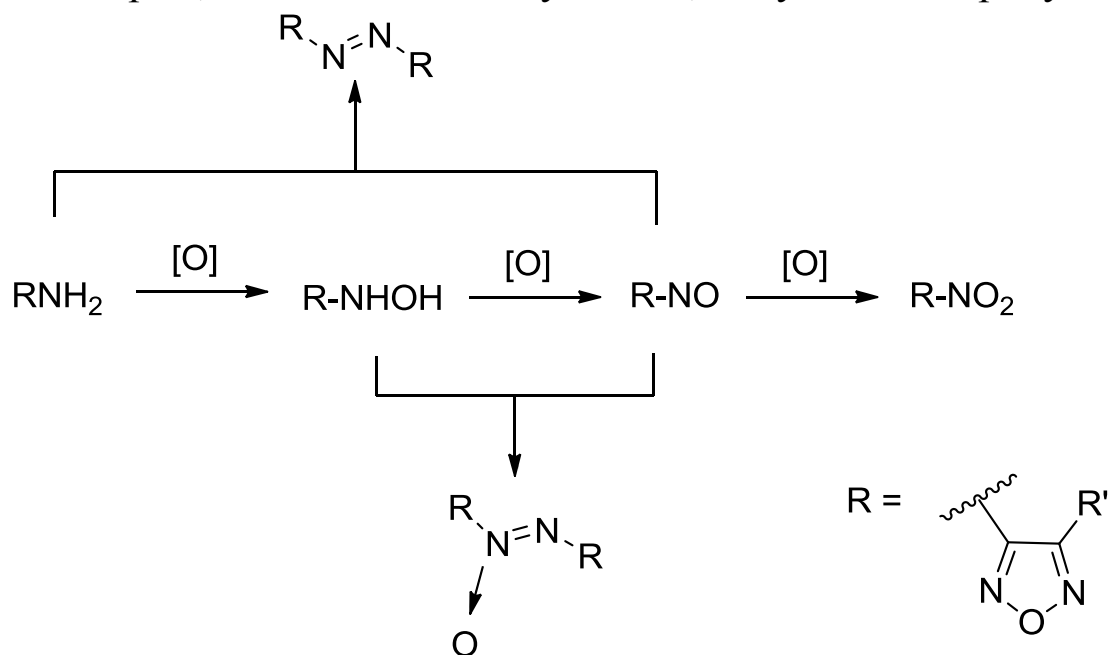


В качестве высокоэнергетических производных используются замещенные фуразаны, содержащие нитро-, нитрамино-, азидо- и азоксигруппы в положениях 3 и 4 цикла [1-3], а также *N*-оксиды фуразанов, называемые фуроксанами [4].

*Синтез 3-нитро-4-*R*-фуразанов.*

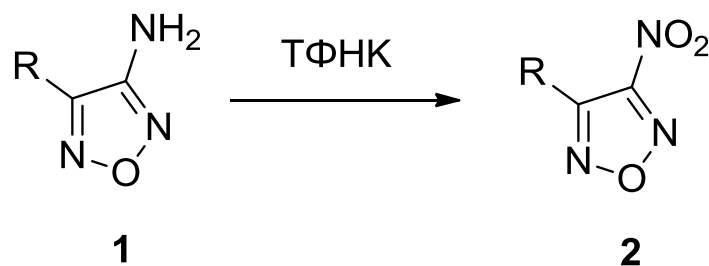
Несмотря на то, что фуразан обладает ароматическим характером, его не удастся напрямую прониловать в цикл. На данный момент основным способом получения нитрофуразанов остается метод, заключающийся в окислении аминфуразанов (АФ) пероксидными окислителями (например, трифторнадуксусной кислотой CF_3COOOH). Первые представители нитрофуразанов были описаны в общедоступной литературе в 1968 г. [3, 5].

Схема окисления ароматических аминов двухэлектронными окислителями представляет собой цепочку последовательных реакций, которые, в зависимости от условий, могут давать продукты с



различной степенью окисления, а точнее, нитрозо-, азо-, азокси- и нитропроизводные [3].

Окисление аминифуранов до нитрофуранов обычно проводят в жестких условиях, так как NH_2 -группа, связанная с фурановым циклом, сильно дезактивирована электроноакцепторным действием этого гетероцикла [6]. Тем не менее, некоторые АФ могут быть успешно окислены CF_3COOOH .



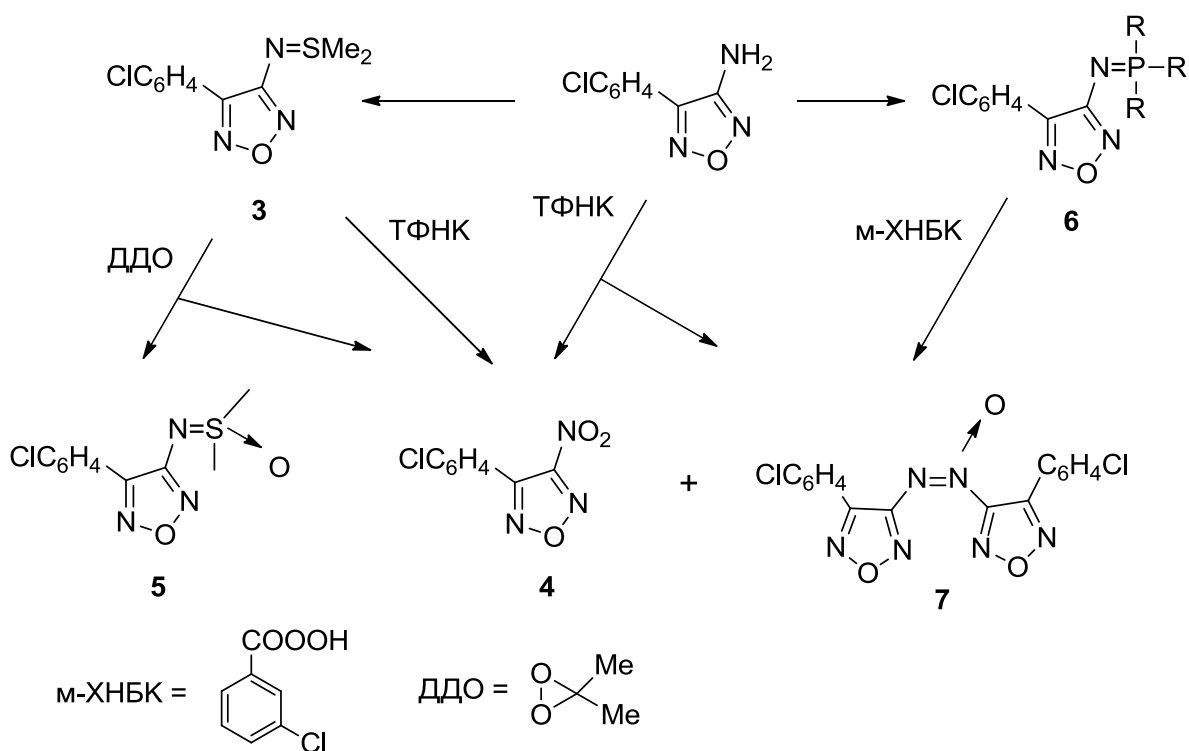
$\text{R} = \text{NH}_2, \text{NHPic}, \text{Ar}, \text{Ac}, \text{COCH}_2\text{Br}$

$\text{ТФНК} = \text{CF}_3\text{COOOH}$

К недостаткам этого метода следует отнести невысокие выходы продуктов и применение дорогостоящих реагентов. Кроме того, аминифураны, содержащие сильные электроноакцепторные заместители, например, 3-амино-4-нитрофуран, не вступают в реакцию с этим окислителем [3, 5].

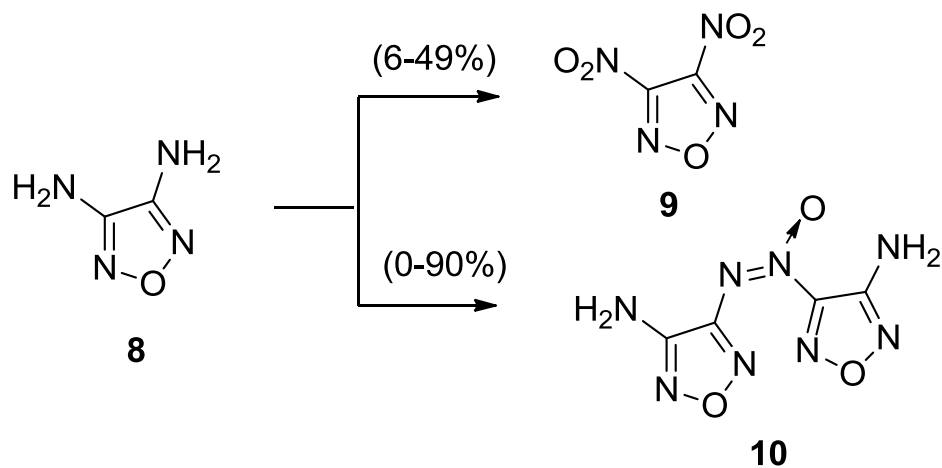
С целью повышения реакционной способности АФ пробовались различные способы активации NH_2 -группы фуранового цикла. Для этого был синтезирован ряд производных аминифуранов, в которых N-H-связь аминогруппы трансформировалась в связь N-S [7-10], N-P [7, 8], N-Si [3,9].

Например, сульфилимин **3** при обработке трифторнадуксусной или *m*-хлорнадбензойной кислотой превращается в нитросоединение **4** с выходами 96% и 90%, соответственно [3, 7]. К аналогичному результату приводит использование другого окислителя - диметилдиоксирана [3, 10]; выход **4** составляет 64%, при этом в качестве побочного продукта с выходом 36% образуется сульфимоксид **5**.



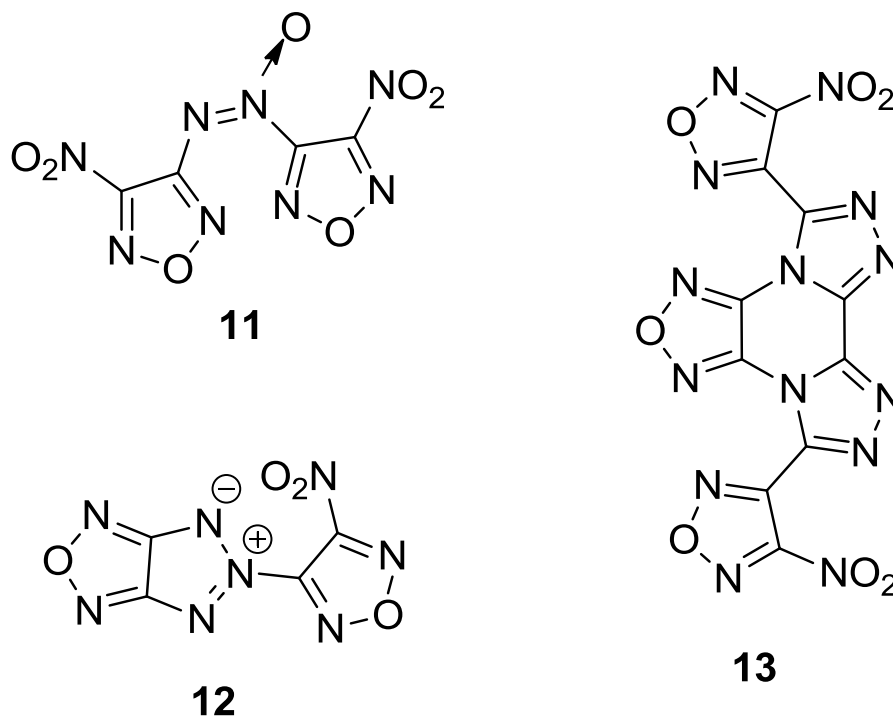
Окисление фосфинимина **6** надкислотой дает преимущественно азоксисоединение **7** (60%); при обработке же избытком ДДО фосфинимин **6** легко превращается в NO_2 -производное **4** [10]. При этом затраты по данному способу оказываются еще выше, чем в предыдущем, а повешение количества стадий в данной схеме сводит и без того малые преимущества к минимуму [3].

Наиболее эффективным оказался метод окисления аминифуранов смесями на основе H_2O_2 , H_2SO_4 и солей щелочных или щелочноземельных металлов и аммония, таких как персульфаты, вольфраматы и др. [11-19].

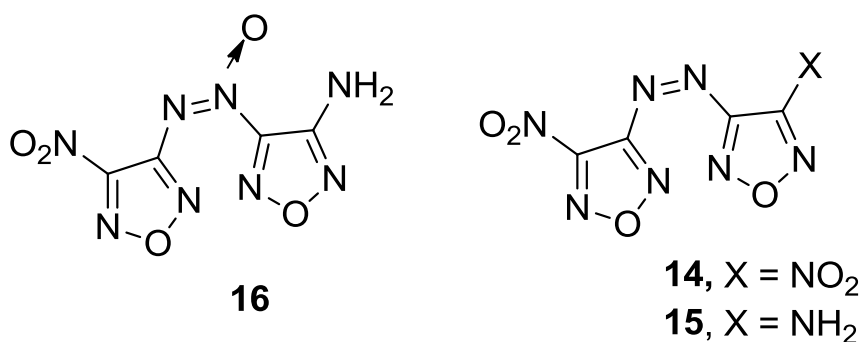


Эксперименты, предпринятые в этом направлении на примере 3,4-диаминофуразана **8** [13], показали, что состав смеси продуктов реакции сильно зависит от состава окислительной системы.

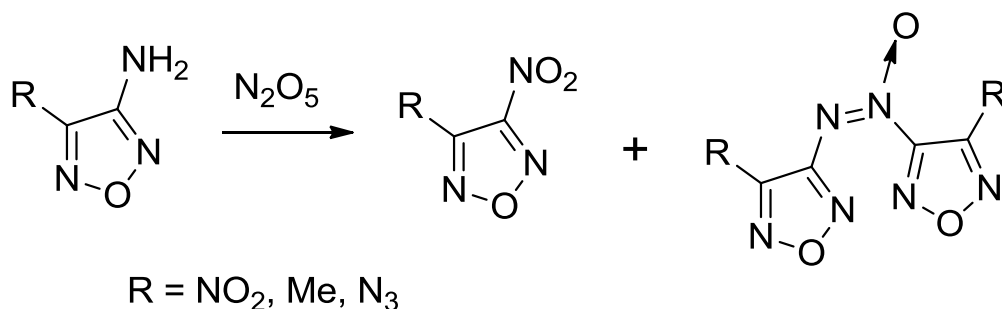
Однако и не оптимизированные окислительные системы [3] позволяют получить из соответствующих исходных соединений такие энергоемкие продукты, как **13** (60%) [18], **14** (31%) [15] и **15** (32%) [19].



Проблемы управления селективностью реакции окисления были решены в результате детального ее исследования и подбора оптимальных условий для окисления конкретных АФ [3]. Используя этот подход, удалось окислить более тридцати исследованных АФ [3] до нитрофуразанов с выходами 75-95%. В результате неполного окисления 3,4-диаминофуразана при определенных условиях возможно получение соединений **15** (75%) и **16** (75%) [16].

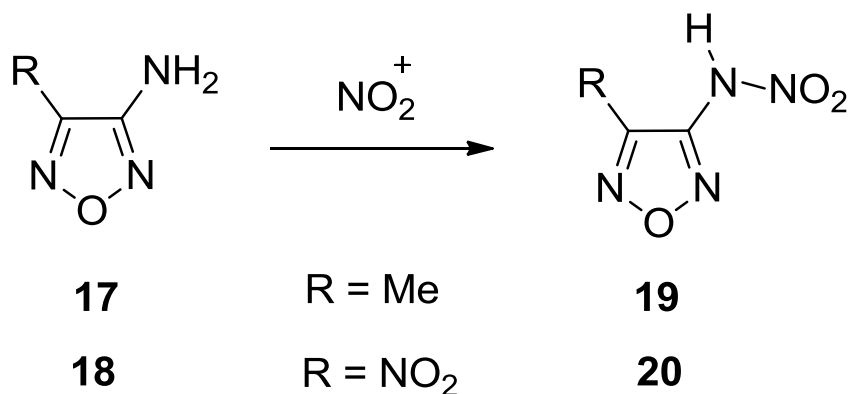


Известны также и другие методы синтеза нитрофуразанов. Один из них заключается в обработке АФ избытком пентоксида диазота [20-22]. Этот метод имеет универсальный характер, поскольку выход нитрофуразана практически не зависит от заместителя R [3].

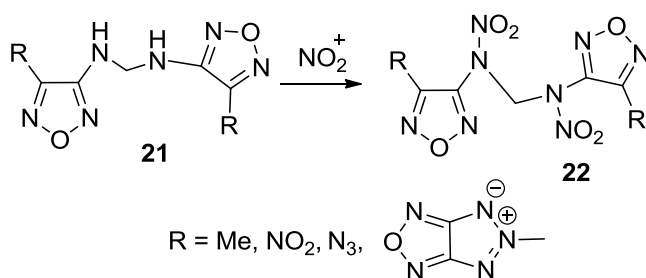


Нитрофуразаны, как побочные продукты, образуются также при окислении аминифуроксанов. Например, при действии на 3-амино-4-фенилфуроксан CF_3COOOH получается смесь продуктов, одним из которых является 3-нитро-4-фенилфуразан [23, 24].

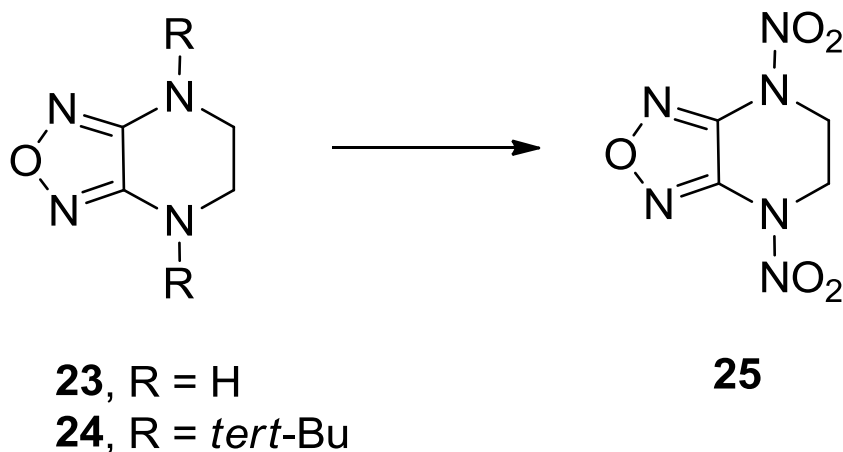
Синтез нитраминофуразанов. Общим методом синтеза нитраминофуразанов является нитрование аминифуразанов [3]. Для нитрования используются различные реагенты: азотная кислота в различных растворителях, нитрит натрия в концентрированной серной кислоте, N_2O_5 и др.



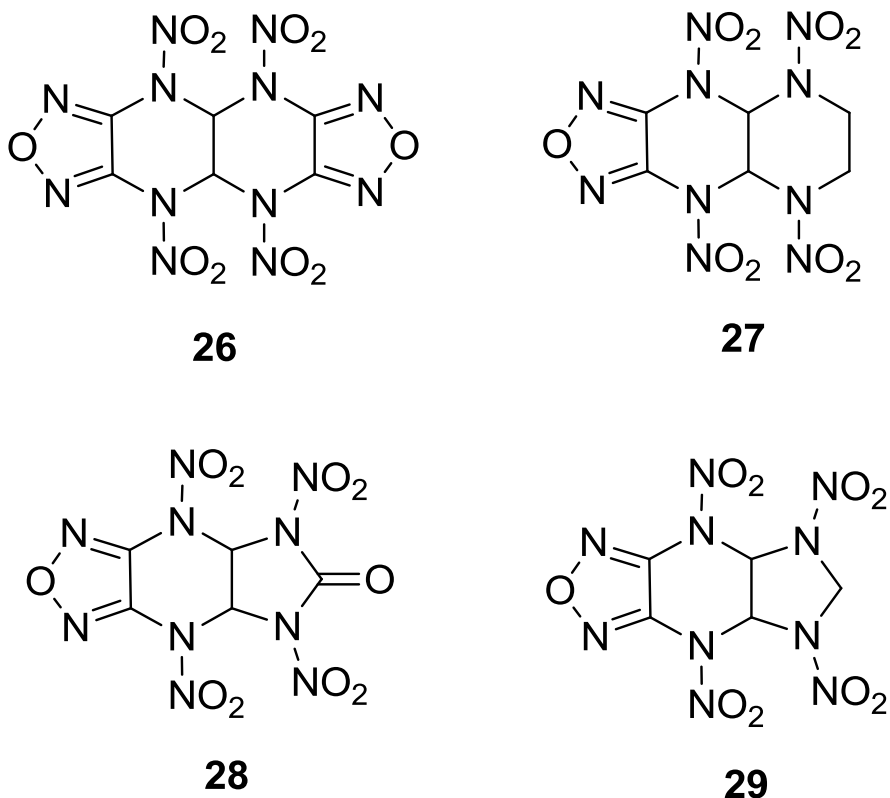
Вторичные аминифуразаны при нитровании также превращаются в соответствующие нитрамыны [3].



Производные фуразано[3,4-*b*]пиперазина также нитруются до соответствующих *N*-нитросоединений [12, 25, 26]. Так, соединения **23** и **24** при обработке смесью трифторуксусного ангидрида со 100 %-ной HNO₃, или раствором N₂O₅ в 100%-ной HNO₃ дают один и тот же продукт **25** с выходом 66-75% [27, 28].



Аналогично был получен ряд полициклических нитраминов, таких как **26** [28, 29], **27**, **28**, **29** [30].



В тоже время нитрование 4,8-дигидрофуразано[3,4-*b*]пиперазина **30** приводит к образованию стабильного бирадикала **31**

Chemical reaction scheme showing the reaction of 1,3,5,7-tetrazine (30) with HNO_3 to form 1,3,5,7-tetrazine-2,6-dione (31) and 1,3,5,7-tetrazine-2,6-dione-2,6-dinitro (32).

Structure 30: 1,3,5,7-tetrazine

Structure 31: 1,3,5,7-tetrazine-2,6-dione

Structure 32: 1,3,5,7-tetrazine-2,6-dione-2,6-dinitro

Chemical reaction scheme showing the conversion of compound **33** to compound **34**. Compound **33** is a 1,3,5-triazine derivative with a sulfonate group ($-\text{SO}_3\text{K}$). Compound **34** is a 1,3,5-triazine derivative with two nitro groups ($-\text{NO}_2$).

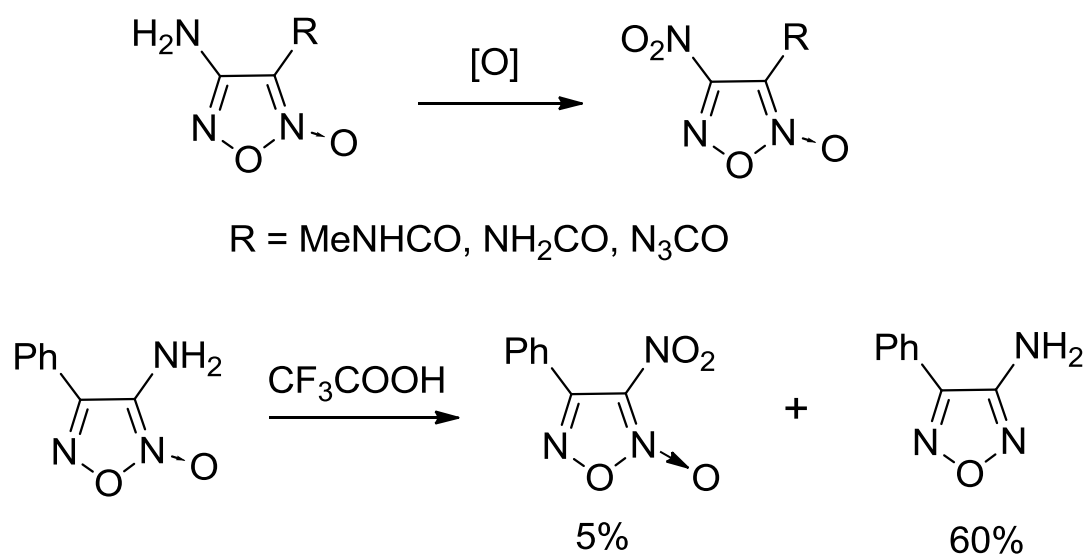
Chemical structures of compounds 35, 36, and 37 are shown. Compound 35 is 1-methyl-2-methyl-5-nitro-1H-imidazole-4-carboxylate. Compound 36 is 1-methyl-2-methyl-5-nitro-1H-imidazole-4-carboxylate. Compound 37 is 1-methyl-2-methyl-5-nitro-1H-imidazole-4-carboxylate.

В целом синтез нитраминофуразанов не вызывает трудностей и указанные выше подходы позволяют получать соединения практически с любым сочетанием заместителей [3].

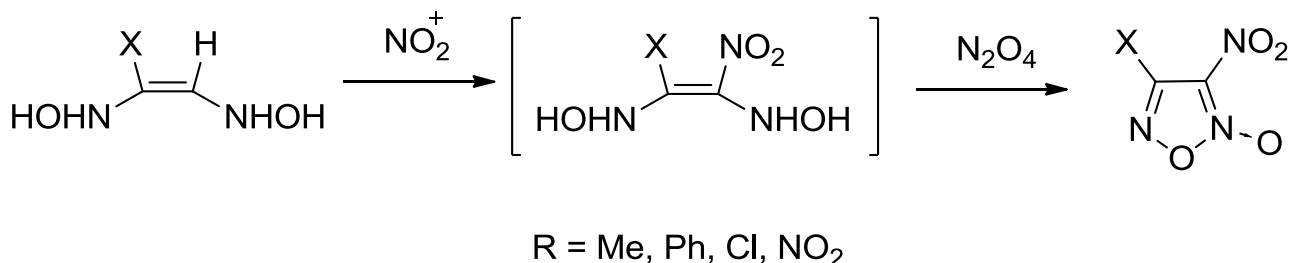
Среди обширного ассортимента синтезированных энергоемких производных фуразана большинство имеет значительное содержание азота (до 55%), а также кислорода, причем некоторые являются эффективными окислителями [3]. В ряду высокоэнергетических фуразанов встречается много безводородных соединений, состоящих только из атомов С, N и О. Эти соединения представляют большой интерес для создания некоторых видов энергоемких композиций [3].

Особое положение среди производных фуразана занимают высокоэнергетические вещества на основе 1,2,5-оксадиазол-2-оксида (фуроксана), что обусловлено содержанием в цикле двух активных атомов кислорода в виде «скрытой» нитрогруппы при положительной энтальпии образования этих соединений. Основными взрывоформными группами среди рассматриваемых производных служат нитро-, азокси и азозаместители.

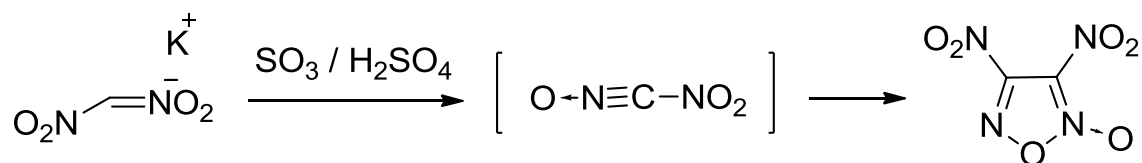
4-нитрофуроксаны могут быть синтезированы обработкой соответствующих аминифуроксанов пероксидными окислителями (CF_3COOOH , H_2O_2), тогда как попытка окислить 3-аминифуроксаны в данных условиях приводит к соответствующим нитрофуразанам, а желаемые 3-нитрофуроксаны образуются лишь как побочные продукты [4]:



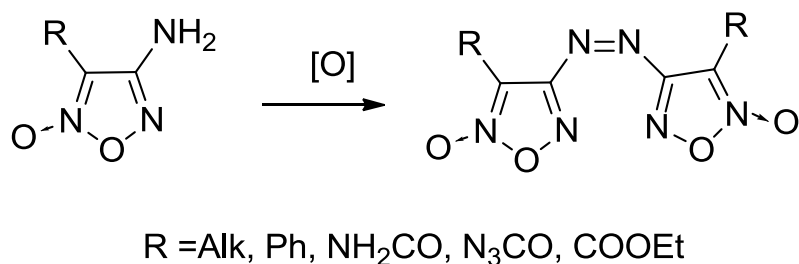
Другие методы синтеза нитрофуроксанов заключаются в формировании фуроксанового цикла из нитрозамещенных предшественников. Например, для получения широкого спектра 3-нитрофуроксанов используется окисление нитроглиоксимов тетраоксидом азота [4]:



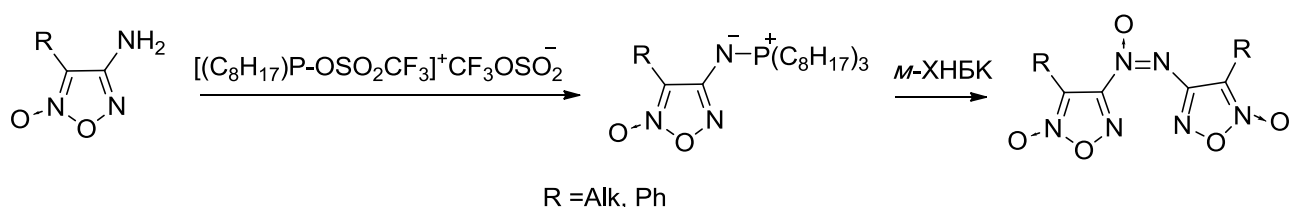
Циклодимеризацией нитроформилоксида, получаемого *in situ* при обработке калиевой соли динитрометана концентрированной серной кислотой или олеумом, может быть получен 3,4-динитрофуроксан [4]:



Удобным методом получения азофуроксанов является окисление 4-аминофуроксанов перманганатом калия в апротонных растворителях в присутствии хлористоводородной кислоты [4]:



Азоксифуразаны могут быть синтезированы окислением фосфининофуроксанов *m*-хлорнадбензойной кислотой, которые, в свою очередь, получают из 4-аминофуроксанов обработкой бис-трифлатом триоктилфосфина [4]:



Литература:

1. In: Organic Energetic Compounds / Spear R. J., Dagley I. J. - Nova Science Publishers, Inc, 1996. – P. 47.
2. Recent advances in explosives and solid propellants / Bottaro J. C. // Chem. Ind. - 1996. - Vol. 7. - P. 249-252.
3. Нитро- и нитраминофуразаны / Шереметев А.Б. // Росс. Хим. Журн. - 1997. - Т. 41. №. 2. - С. 54-72.
4. Амино- и нитрофуроксаны: синтез и реакционная способность / Махова Н.Н., Годовикова Т.И. // Росс. Хим. Журн. - 1997. - Т. 41. №. 2. - С. 54-72.
5. Miller R. S. In: Decomposition, Combustion, and Detonation Chemistry of Energetic Materials. Ed. T. B. Brill, T. P. Russell, W. C. Tao, R. B. Wardle. Series: Materials Research Society symposium proceedings; v. 418. Pittsburgh, Pennsylvania, 1995, p. 3.
6. Picrylamino-substituted Heterocycles. II. Furazans (1,2) / Coburn M. D. // J. Heterocycl. Chem. – 1968. - Vol. 5, N . - P. 83-88.
7. Аминофуразаны / Андрианов В. Г., Еремеев А. В. // ХГС. – 1984. - С. 1155-1170.
8. A convenient synthesis of daminoglyoxaime and diaminofurazan: useful precursors for the synthesis of high density energetic materials / Gunasekaran A., Jayachandran T., Boyer J. H., Trudett M. L. // J. Heterocycl. Chem. – 1995. - Vol. 32. - P. 1405-1408.
9. Antimicrobial properties of some furazan and furoxan derivatives / Calvino R., Mortarini V., Gasco A., e.a. // Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther. - 1980. - Vol. 15. - P. 485-487.
10. Oxidation of heterocyclic nitrogen ylides to nitro heterocycles. Comparison of sulfilimine and phosphine imine / Coburn M. D. // J. Heterocycl. Chem. – 1986. - Vol. 23. - P. 421-423.
11. Explosives synthesis at Los Alamos / Coburn M. D., Harris B. W., Lee K.-L. e.a. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1986. - Vol. 25, N 1. – P. 68-72.

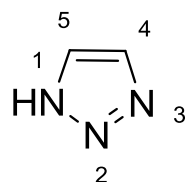
12. Synthesis of poly(*S,S*-dimethylsulfilimamino)heterocycles / Coburn M. D., Hayden H. H., Coon C. L., Mitchell A. R. // *Synthesis*. – 1986. - Vol. 6. - P. 490-492.
13. Власова О. Г., Ракитин О. А., Хмельницкий Л. И. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1992. – С. 1922.
14. A mild convenient synthesis of heterocyclic triphenylphosphine imines / Rakitin O. A., Obruchnikova N. V., Khmel'nitskii L. I. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 1993. - Vol. 78, N 1-4. - P. 309-312.
15. Апасов Э. Т., Шереметев А. Б., Джетигенов Б. А. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1992. - С. 1916.
16. Синтез гуанидинофуразанов из аминифуразанов и карбодии-мидов / Дорохов В. А., Шагова Э. А., Новикова Т. С. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1988. - Т. 10. - С. 2363-2366.
17. Oxidation of heterocyclic nitrogen ylides to nitro heterocycles: comparison of dimethyldioxirane with peracides / Coburn M. D. // *J.Heterocycl.Chem.* – 1989. - Vol. 26, N 6. - P. 1883-1884.
18. Синтез 3-нитрозо-4-*R*-фуразанов / Шереметев А. Б., Новикова Т. С., Мельникова Т. М., Хмельницкий Л. И. // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* – 1990. - Т. 5. - С. 1193.
19. Dense energetic compounds of C, H, N, and O atoms. III. 5-[4-nitro-(1,2,5)oxadiazolyl]-5*H*-[1,2,3]triazolo[4,5-*c*][1,2,5]oxadiazole / Gunasekaran A., Boyer J. H. // *Heteroatom Chem.* – 1993. - Vol. 4, N 5. - P. 521-524.
20. An efficient method for the oxidation of aminofurazans to nitrofurazans / Novikova T. S., Melnikova T. M., Kharitonova O. V. e.a. // *Mendeleev Commun.* – 1994. –Vol. 4, N 4. - P. 138-140.
21. Dense energetic compounds of C, H, N, and O atoms IV nitro and azidofurazan derivatives / Gunasekaran A., Trudell M. L., Boyer J. H. // *Heteroatom Chem.* - 1994. - Vol. 5, N 5-6. - P. 441-446.
22. Sheremetev A. B., Kulagina V. O., Aleksandrova N. S. e.a. In: *Proc. 3th Int. Symposium on Pyrotechnics and Explosives*. Beijing, China, China Acad. Publ., p. 249.
23. Synthesis and properties of 1,2,4-triazolo[4,3-*d*]-1,2,4-triazolo-[3,4-*f*]furazano[3,4-*b*]pyrazines / G. Kh. Khisamutdinov, V. L. Korolev, T. N. Parkhomenko, V. M. Sharonova, et .al. // *Russ. Chem. Bull.* – 1993. – Vol. 42, N 10. - P. 1700-1702.

24. The oxidation of heterocyclic amines to nitro compounds using ginitrogen pentoxide / Churakov A. M., Semenov S. E., Ioffe S. L. e.a. // *Mendeleev Commun.* – 1995. – Vol. 5, N 3 - P. 102-103.
25. Synthesis and properties of methylene-bis-(nitraminofurazans) / Wilier R. L., Day R. S., Gilardi R., George C. J. // *Heterocycl. Chem.* - 1992. - Vol. 29, N 7. - P. 1835-1839.
26. Atkins R., Nielson A., Willer R., Hollins R. // *Novel Res. Rev.* – 1983. – P. 26.
27. Пат. США № 4539405, 1985; С.А., 1986, v. 104, 91609.
28. Synthesis and chemistry of some furazano- and furoxano[3,4-*b*]piperazines / Willer R. L., Moore D. W. // *J. Org. Chem.* – 1985. - Vol. 50, N 25. - P. 5123-5127.
29. Пат. США № 4503229, 1985; С.А., 1985, v. 103, 54099.
30. Sun Qiuiiang, Fu Xiayun, Jiang Maogui et al. *Proc. Int. Symp. Pyrotechnics and Explosives*, China Acad. Publishers, Beijing, 1987, p. 412.
31. Химия фуразано[3,4-*b*]пиперазина / Старченков И. Б., Андрианов В. Г., Мишнев А. Ф. // *ХГС.* – 1997. - № 2. - С. 250-264.
32. Использование сульфамата калия в синтезе гетероциклических нитраминов / Ермаков А. С., Серков С. А., Тартаковский В. А. и др. // *ХГС.* - 1994. - № 8. - С. 1129-1132.
33. Sulfamic acid and *N*-alkylsulfamates in the synthesis of nitro derivatives of guanidine and aminofurazan / A. S. Ermakov, S. A. Serkov, V. A. Tartakovskii, T. S. Novikova, L. I. Khmel'nitskii // *Russ. Chem. Bull.* – 1995. – Vol. 44, N 4. - С. 609-701.

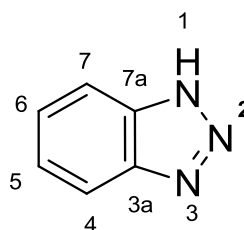
1.2 ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ТРЕМЯ АТОМАМИ АЗОТА

1.2.1 1,2,3-ТРИАЗОЛЫ И БЕНЗОТРИАЗОЛЫ

Практический интерес в качестве высокоэнергетических соединений представляют *C*-нитро- и нитраминопроизводные 1,2,3-триазола, в том числе несущие нитрогруппы в арильных заместителях, а также нитрозамещенные бензотриазолы и их *N*-оксиды.

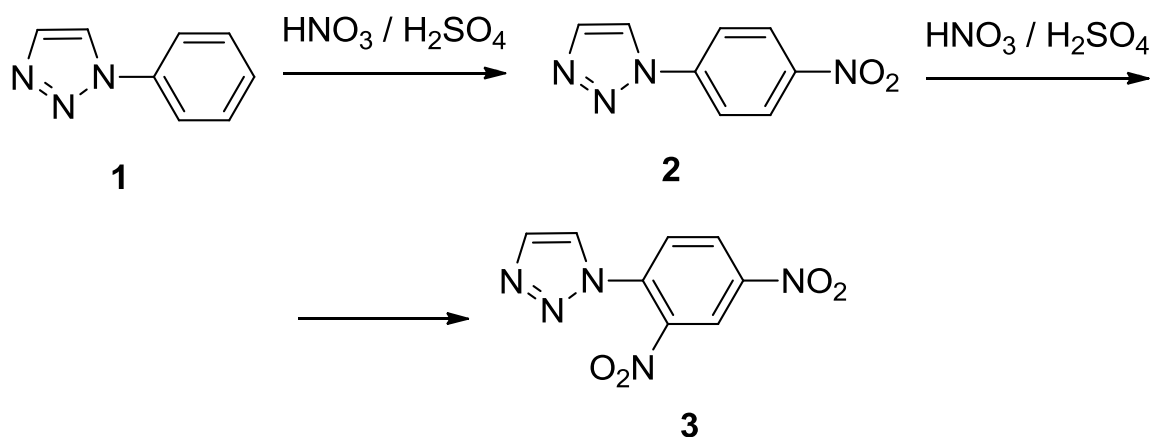


1H-1,2,3-триазол

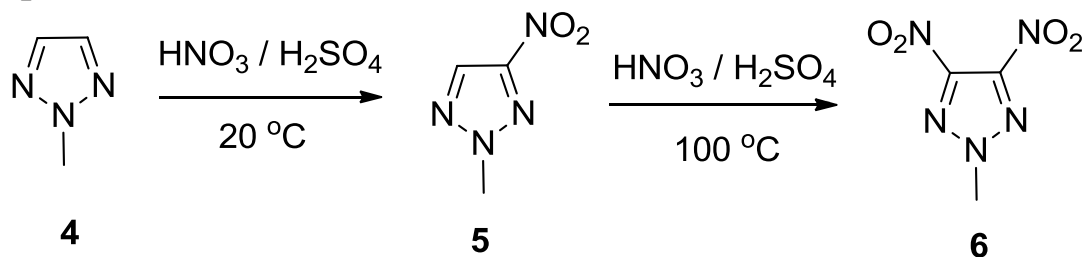


1H-benzo[d][1,2,3]триазол

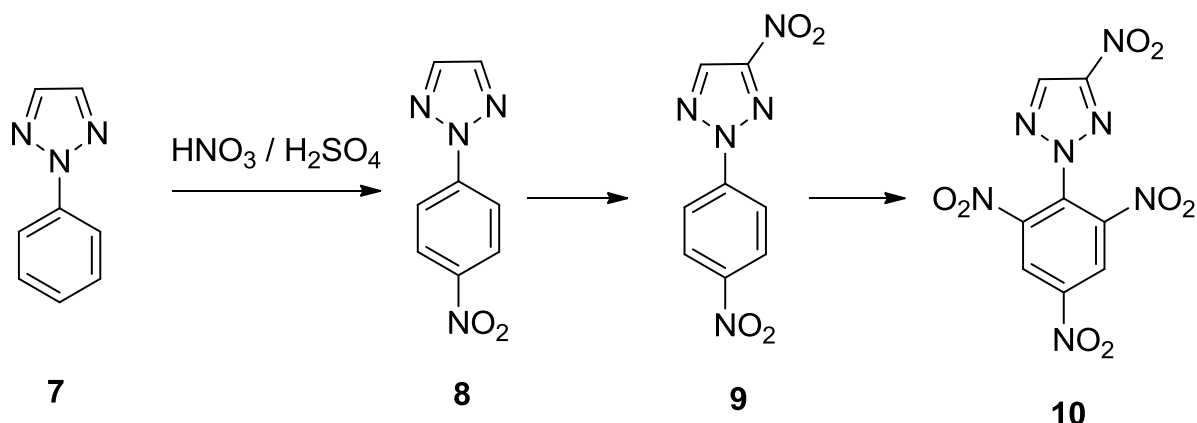
Одним из методов синтеза *C*-нитро-1,2,3-триазолов может служить прямое нитрование 1,2,3-триазольного цикла, однако нитрование электронодефицитного 1,2,3-триазольного цикла обычно протекает с трудом и требует специальных условий [1]. 1-арилзамещенные триазолы не удастся пронитровать в гетероцикл даже в жестких условиях. Так, при обработке 1-фенил-1,2,3-триазола **1** нитрующей смесью последовательно образуются нитропроизводные по *пара*- и *орто*-положениям бензольного ядра [2-4]:



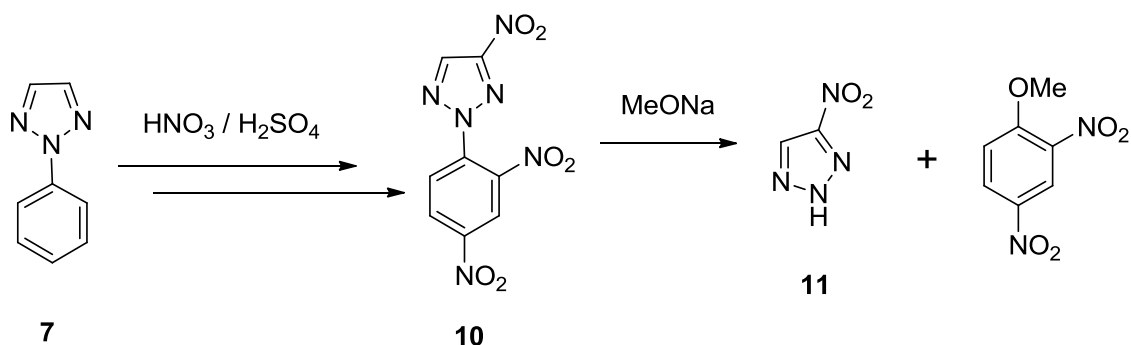
Напротив, 2-алкилпроизводные триазола легко вступают в реакцию электрофильного замещения. Например, при обработке 2-метил-1,2,3-триазола **4** нитрующей смесью можно ввести две нитрогруппы в ядро триазола [5]:



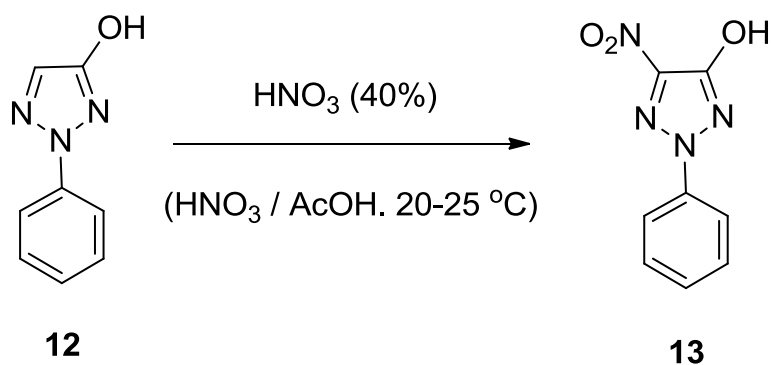
При нитровании 2-фенил-1,2,3-триазола **7** так же можно добиться введения NO₂-группы в гетероциклическое ядро [6, 7]:



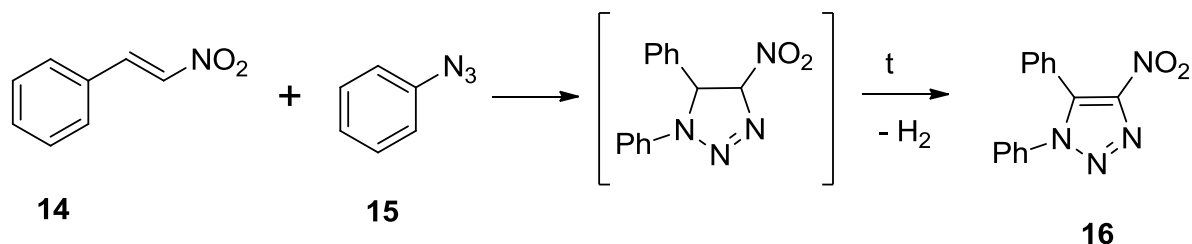
Нитротриазольный фрагмент легко удаляется из фенильного ядра при действии алкоголятов. На этом свойстве основан способ получения 4-нитро-1,2,3-триазола **11** [6, 8, 9]:



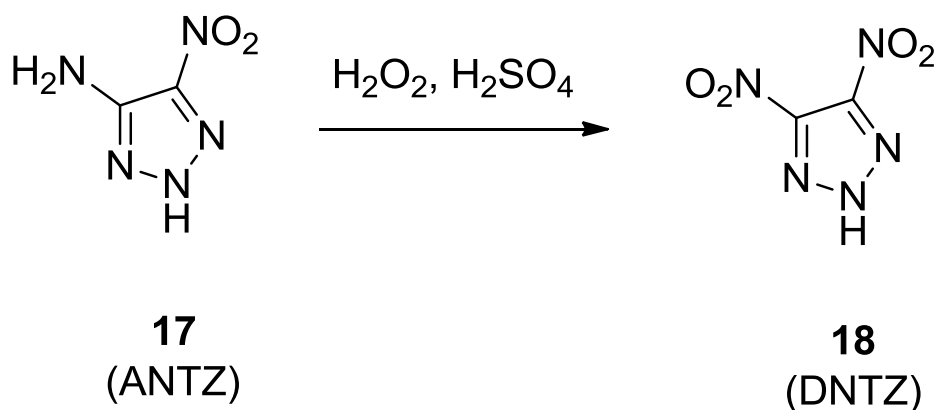
Введение в триазольное ядро такого электронодонорного заместителя, как OH-группа, способствует электрофильному замещению, и соответствующие гидроксипроизводные триазола подвергаются нитрованию даже в мягких условиях [10]:



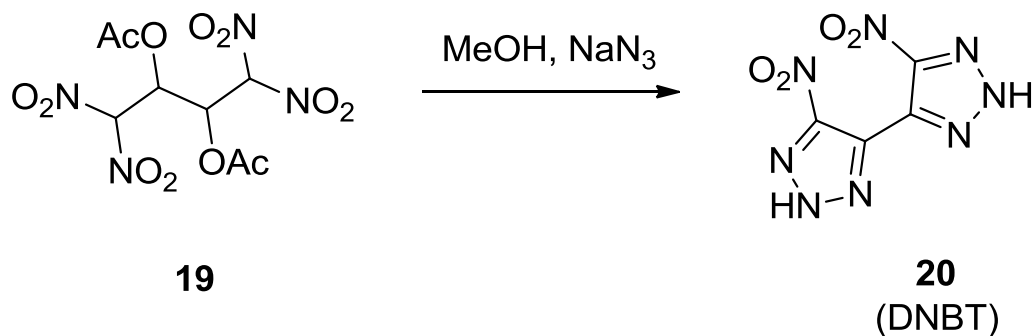
Альтернативные методы синтеза нитро-1,2,3-триазолов заключаются в формировании триазольного цикла путем циклоприсоединения нециклических соединений. Наиболее широко распространена в этом отношении реакция между органическими или неорганическими азидами и нитроолефинами. Так, при взаимодействии β -нитростирола **14** и азидобензола **15** может быть получен 1,5-дифенил-4-нитро-1,2,3-триазол **16** [1, 11, 12]:



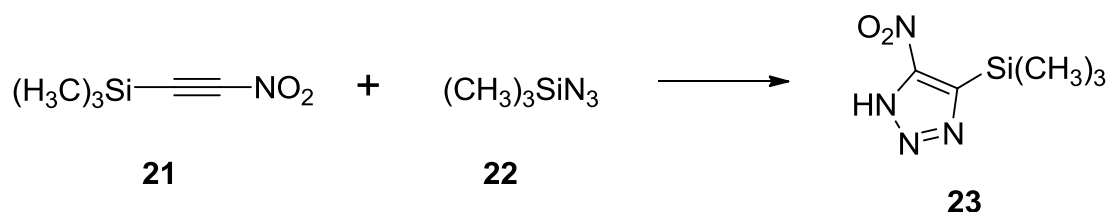
Используя эту методику, Барышников и сотрудники [13] синтезировали некоторые нитрозамещенные 1,2,3-триазолы, используя азида натрия и 1,1-динитроэтилен, последний был получен *in situ* из 2,2-динитроэтилацетата и ацетальдегида. Среди синтезированных соединений был 4-амино-5-нитро-1,2,3-триазол **17** (ANTZ) – взрывчатое вещество, демонстрирующее высокую термическую стабильность. Обработка ANTZ пероксидом водорода в серной кислоте приводит к 4,5-динитро-1,2,3-триазолу **18** (DNTZ).



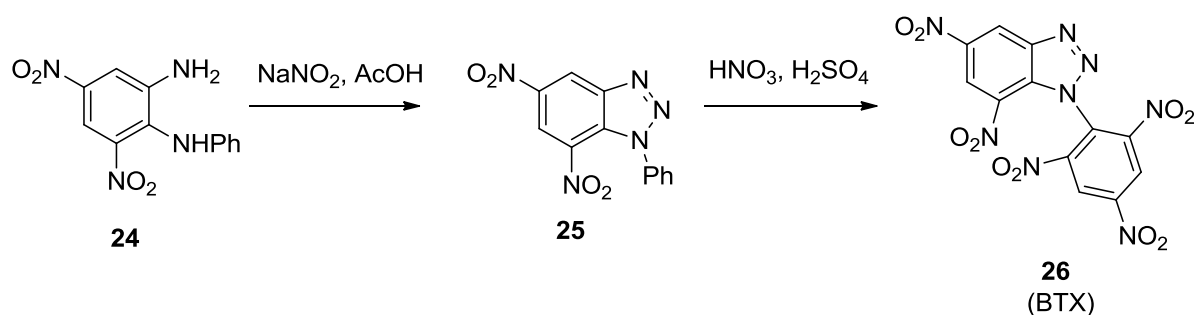
Значительный интерес представляет 5,5'-динитро-4,4'-бис(1,2,3-триазол) **20** (DNBT), синтезированный Барышниковым и др. [14] по сходной методике из диацетата 1,1,4,4-тетранитро-2,3-бутандиола **19** в присутствии азида натрия:



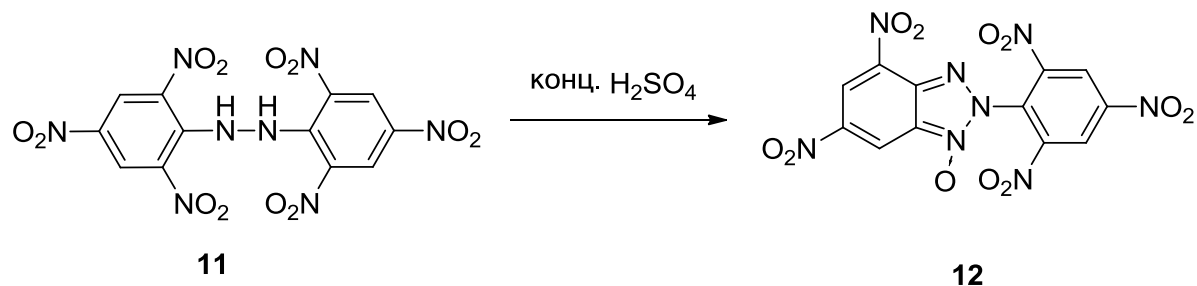
Ацетилены также могут быть использованы как исходные вещества для синтеза нитротриазолов. Так, с помощью циклоприсоединения 1-нитро-2-(триметилсилил)ацетилена **21** и триметилсилилазида **22** был получен 4-(триметилсилил)-5-нитро-1,2,3-триазола **23** [15]. Этот способ может открыть путь к 4,5-динитро-1,2,3-триазолу через нитросилилирование, а также приводит к синтезу 4-амино-5-нитро-1,2,3-триазола, изомеру 3-амино-5-нитро-1,2,4-триазола.



Интересны конденсированные производные триазола, преимущественно бензотриазолы. Например, 1-пикрил-5,7-динитро-2H-бензотриазол **26** (ВТХ) был впервые синтезирован Кобурном и соавторами [16] реакцией бензотриазола с пикрилхлоридом в ДМФА, с последующим нитрованием смесью кислот. Жиларди и сотрудники [17] предложили другой метод синтеза ВТХ, заключающийся в обработке 2-амино-4,6-динитродифениламина **24** раствором азотистой кислоты, которая приводит к внутримолекулярной циклизации соли диазония с получением соединения **25**; нитрование последнего смесью кислот дает ВТХ. Нитрование **25** более слабыми нитрующими агентами может быть использовано для получения моно- и дизамещенного бензольного ядра [17]. ВТХ был предложен для использования в термостойких детонаторах, хотя его высокая чувствительность к воздействию является явным недостатком.



Путем внутримолекулярной циклизации в кислой среде N,N'-дипикрилгидразина **11** синтезирован бензотриазол-1-оксид **12** [18].



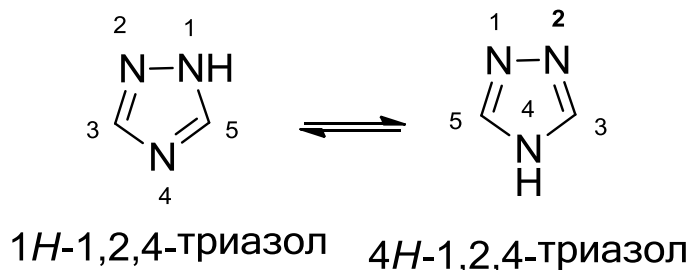
Литература:

1. Synthesis and properties of nitro-1,2,3-triazoles (review) / L. I. Vereschagin, F. A. Pokatilov, and V. N. Kizhnyaev // Chem. Heterocycl. Compds. – 2008. – Vol. 44, N 1. – P.
2. Nitro derivatives of phenyl-1,2,3-triazole / P. Neuman // J. Heterocycl. Chem. – 1971. – Vol. 8, N 1. - P. 51-56.
3. O. Livi, G. Biagi, M. Ferretti, A. Lucacchini, L. Berili // Eur. J. Med. Chem. – 1983. – Vol. 18. – P. 171; *РЖХим*, 15Zh266 (1985).
4. Some 1-aryl 1,2,3-triazoles / E. Kadem, H. Mansour // J. Chem. Soc. - 1968. – P. 1329-1331.
5. 2-Alkyl-1,2,3-Triazole 1-Oxides: Preparation and Use in the Synthesis of 2-Alkyltriazoles / M. Begtrap, H. Nytoft // Acta Chem. Scand. B – 1986. – Vol. 40. - P. 262-269.
6. T. Eages, M. Khan, B. Lynch, Org. Prep. Proced. – 1970. – Vol. 2. – P. 117; Chem. Abstr., 73, 109746 (1970).
7. Syntheses of N-(2,4-Dinitrophenyl)nitroazoles / B. Lynch, M. A. Khan // J. Heterocycl. Chem. – 1970. – Vol. 7, N 6. – P. 1237-1239.

8. Yu. A. Naumov, Methods for the Preparation of Chemical Reagents and Products [in Russian], Khimiya, Moscow (1969), ISS. 18, p. 196.
9. 2-Phenyl-2,1,3-triazole and derivatives / J. L. Riebsomer // J. Org. Chem. – 1948. – Vol. 13, N 6. – P. 815-821.
10. L. P. Kirillova, V. M. Shulgina, G. A. Gareev, L. N. Sitchikhina, and L. I. Vereshchagin // Zh. Org. Khim. – 1988. – Vol. 24. – P. 657.
11. Dehydrogenation accompanying certain cyclo-addition reactions of β -nitrostyrene / P. Callaghan, M. S. Gibson // Chem. Commun. – 1967. – Vol. 18. – P. 918.
12. Enamines; Part 46. Synthesis of 5-Dialkylamino-1-aryl-1,2,3-triazoles Functionalized at C-4N / Grassivaro, Rossi, R. Stradi / Synthesis. – 1986. - Vol. 12. – P. 1010-1012.
13. Gem-dinitro compounds in organic synthesis. 3. Syntheses of 4-nitro-1,2,3-triazoles from gem-dinitro compounds / A. T. Baryshnikov, V. I. Erashko, A. A. Fainzilberg, A. L. Laikhter, L. G. Melnikova, V. V. Semenov, S. A. Shevelev, B. I. Ugrak, N. I. Zubanova // Russ. Chem. Bull. – 1992. – Vol. 41, N 4. – P. 751-757.
14. Gem-dinitro compounds in organic synthesis. 4. Use of the condensation product of glyoxal and dinitromethane in the synthesis of nitro-1,2,3-triazoles / A. T. Baryshnikov, V. I. Erashko, A. A. Fainzilberg, V. V. Semenov, S. A. Shevelev, B. I. Ugrak, N. I. Zubanova // Russ. Chem. Bull. – 1992. – Vol. 41, N 9. – P. 1657-1664.
15. Reactions of 1-nitro-2-(trialkylsilyl)acetylenes / C. D. Bedford, J. C. Bottaro, C. George, R. Gilardi, R. J. Schmitt // J. Org. Chem. – 1990. – Vol. 55, N 6. – P. 1916-1919.
16. Nitro derivatives of 1-picrilbenzotriazole / M. D. Coburn // J. Heterocycl. Chem. – 1973. - Vol. 10. – 743-746.
17. Synthesis and Explosive Properties of Benzotriazoles / J. L. Flippen-Anderson, R. D. Gilardi, A. M. Pitt, W. S. Wilson // Aust. J. Chem. - 1992. – Vol. 45, N 3. – P. 513-524.
18. The chemical reactivity and molecular structure of 4,6-Dinitro-2-(2,4,6-trinitrophenyl) benzotriazole 1-oxide. A new heterocyclic super-electrophile / E. Buncel, S. Cohen, R. A. Renfrow, M. J. Strauss // Aust. J. Chem. – 1983. - Vol. 36, N 9. – P. 1843-1849.

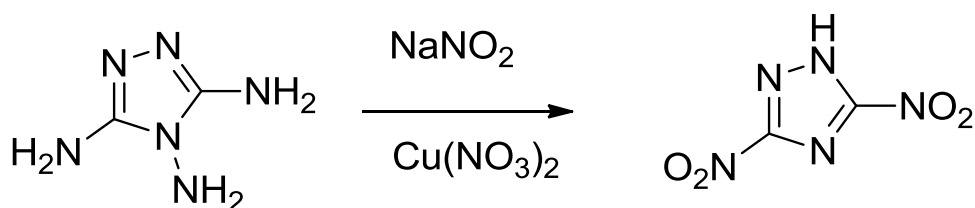
1.2.2 1,2,4-ТРИАЗОЛЫ

Производные 1,2,4-триазола, содержащие нитро-, нитрамино-, пикрильные и другие энергоемкие группы, представляют несомненный интерес в качестве взрывчатых веществ, компонентов порохов и топлив [1].

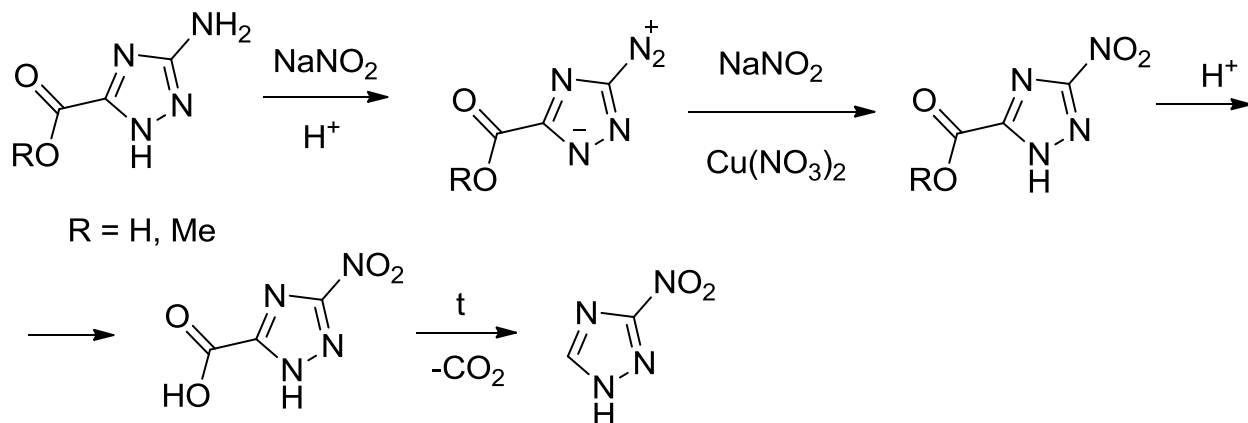


Среди способов получения высокоэнергетических производных триазола наибольшим разнообразием отличаются методы синтеза *C*-нитро-1,2,4-триазолов.

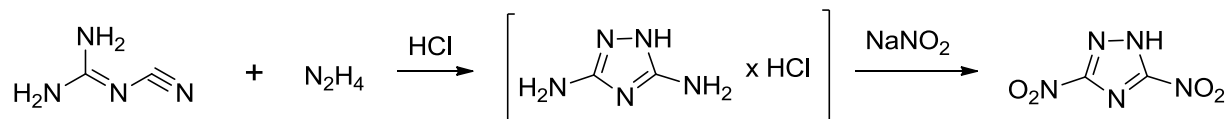
Синтез C-нитро-1,2,4-триазолов. Наиболее общим методом синтеза *C*-нитротриазолов служит реакция Зандмейера. Таким образом был впервые получен 3,5-динитро-1,2,4-триазол (ДНТ) из 3,4,5-триамино-1,2,4-триазола (гуаназина) [2-4]:



Эта же методология была впоследствии применена для синтеза мононитро-1,2,4-триазолов [5]:

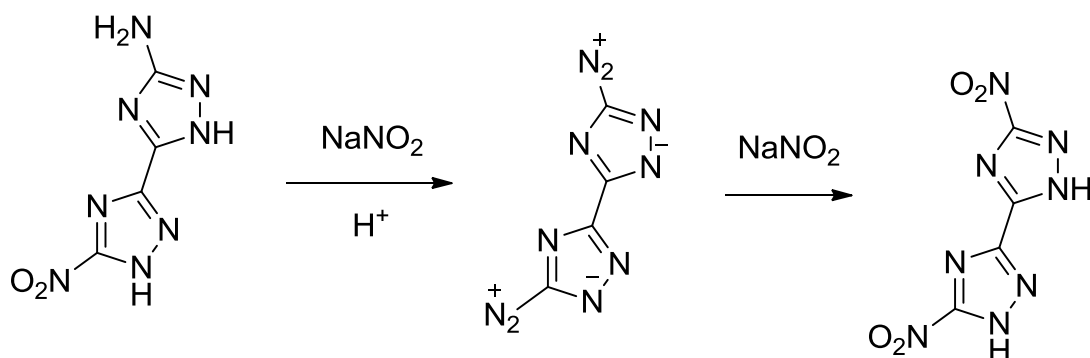


Разработан одnoreакторный способ получения 3,5-динитро-1,2,4-триазола из легкодоступных веществ – цианоганидина и гидразина, по следующей схеме [6]:

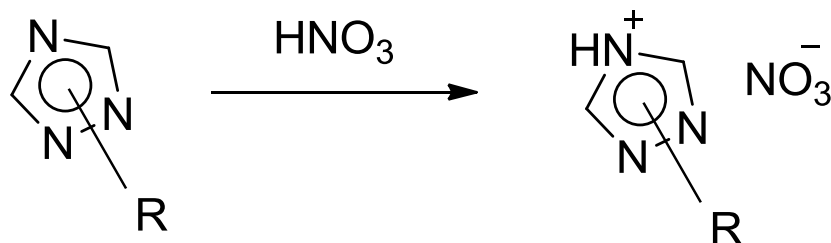


Эффективным растворителем для выделения ДНТ является этилацетат [6].

Большой интерес представляет бис(3-нитро-1,2,4-триазол-5-ил) (БНТ), который предлагается как новое взрывчатое вещество [1, 7]. Впервые БНТ был синтезирован из бисаминотриазолила по реакции Зандмейера в 1970 г. [8]:

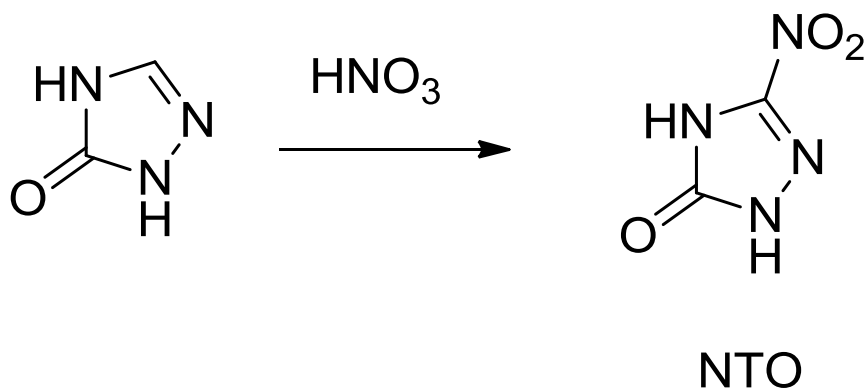


Нитрование 1,2,4-триазола, в отличие от таких азолов, как пиррол, пиразол, имидазол, как правило, не приводит к C-нитропроизводным [1]. При обработке триазола и его производных, не содержащих аминогрупп, кислотными нитрующими агентами образуются соли триазолия с минеральными кислотами:



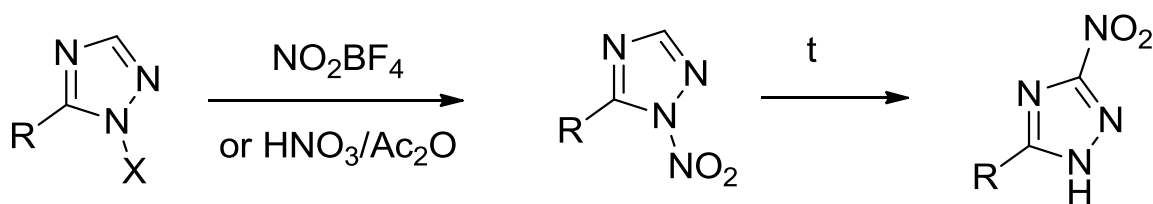
R = H, Alk

Исключением является процесс нитрования 1,2,4-триазолона-5 в азотной кислоте или серно-азотных смесях, приводящий к 3-нитро-1,2,4-триазолону-5 (НТО) – одному из популярных и широко исследуемых в последнее время взрывчатых веществ [1]:

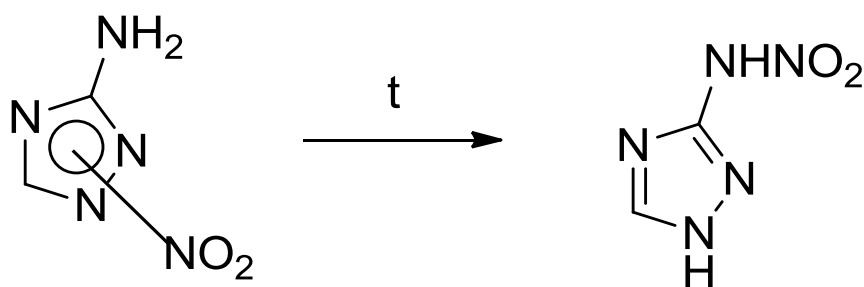


Нитротриазолон был получен впервые около 90 лет тому назад [9], его химические свойства изучены достаточно подробно [10-13], но как взрывчатое вещество НТО привлек внимание лишь недавно и в настоящее время ведутся интенсивные его исследования по разным направлениям – методы получения, физико-химические и специальные свойства, соли с неорганическими и органическими основаниями, использование в различных композициях. НТО рассматривается как альтернатива триаминотринитробензолу (ТАТБ) [1].

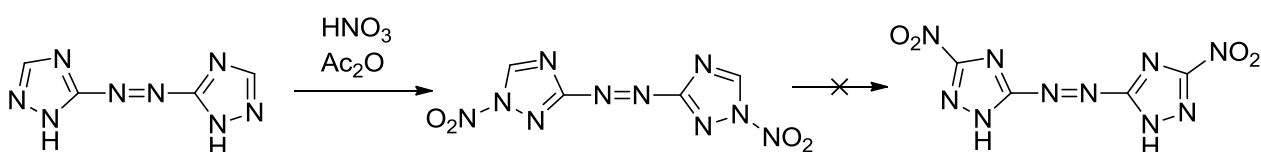
С-нитро-1,2,4-триазолы могут быть получены путем перегруппировки малостабильных 1-нитро-1,2,4-триазолов. Последние синтезируют обработкой 1-незамещенных или 1-триметилсилилтриазолов неокислотными нитрующими агентами (соли нитрония, ацетилнитрата) [1]:



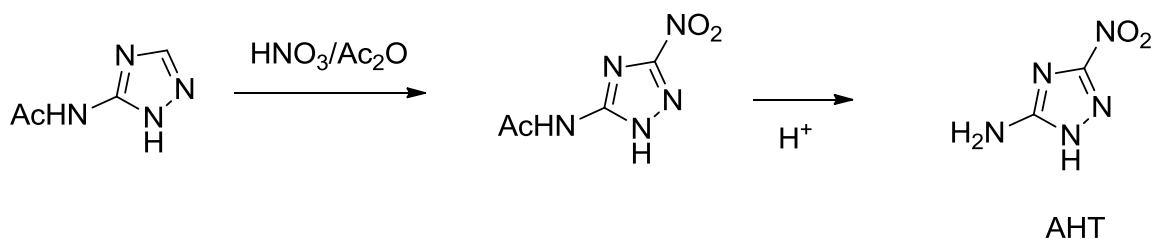
В случае если $R = NH_2$, перегруппировка протекает по азоту аминогруппы с образованием 3-нитрамино-1,2,4-триазола [1]:



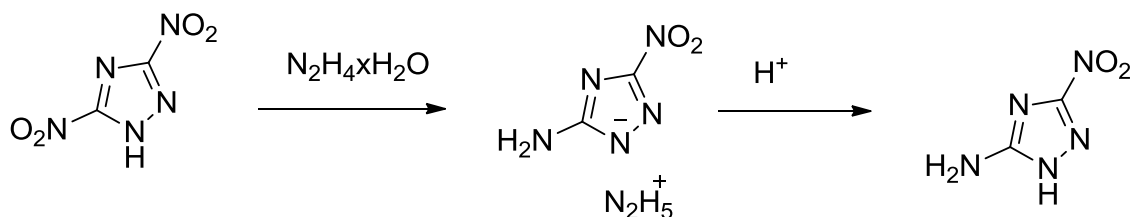
Попытка получить 5,5'-динитро-3,3'-азо-1,2,4-триазол через перегруппировку *N*-нитросоединений не увенчалась успехом. Нитрование 5,5'-азо-1,2,4-триазола смесью $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ приводит к 1,1'-динитро-3,3'-азо-триазолу (N-DNAT), однако перегруппировка его в *C*-нитросоединение не происходит [14, 15]:



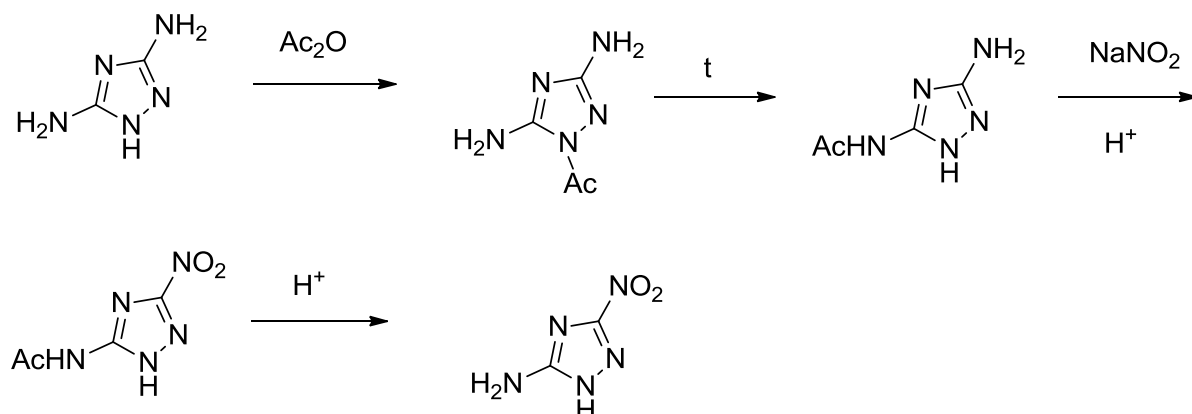
Синтез 5-амино-3-нитро-1,2,4-триазола (АНТ). Это соединение, не имеющее заместителя в положении 1 триазольного цикла, привлекает внимание как важный промежуточный продукт в синтезе мало чувствительных взрывчатых веществ [1, 16, 17]. Впервые АНТ был получен нитрованием 5-ацетида-1,2,4-триазола смесью $\text{HNO}_3 + \text{Ac}_2\text{O}$ по следующей схеме [18]:



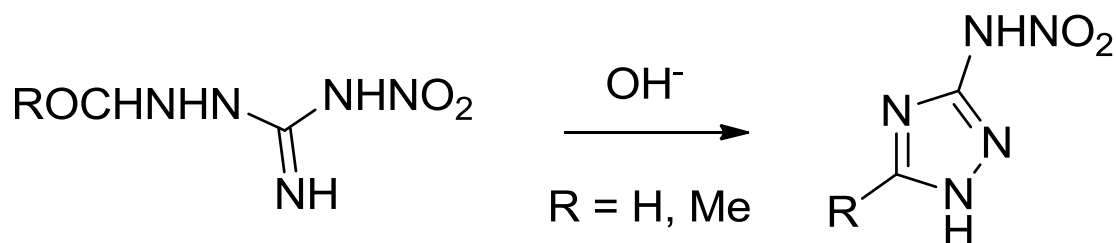
Имеются публикации еще двух методов синтеза АНТ:
- восстановление ДНТ гидразином [17, 19]:



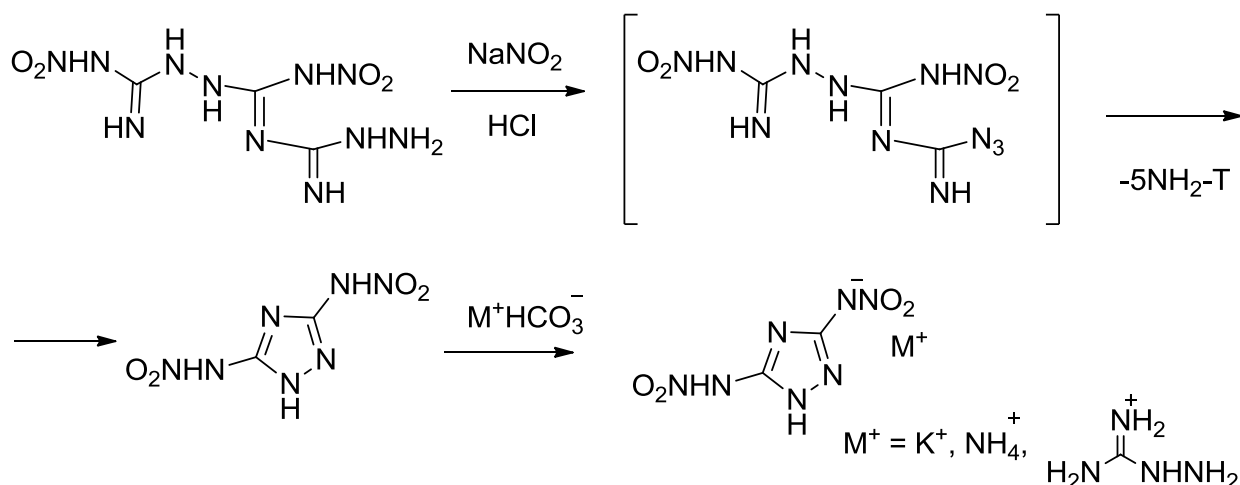
- превращение одной из аминогрупп гуаназола в NO₂-группу с использованием ацильной защиты другой аминогруппы [20]:



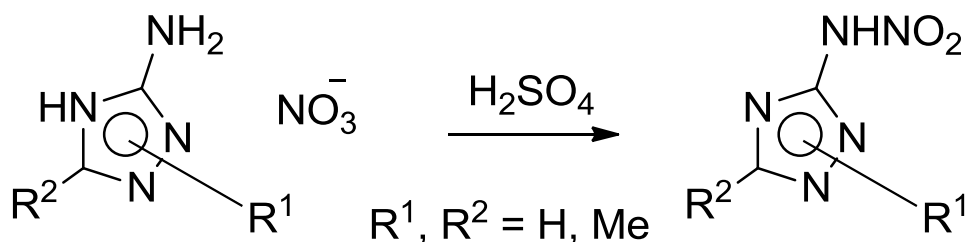
Нитрамино-1,2,4-триазолы. Циклизация ацилпроизводных нитраминогуанидина в щелочной среде приводит к образованию 3(5)-нитрамино-1,2,4-триазолов [21, 22]:



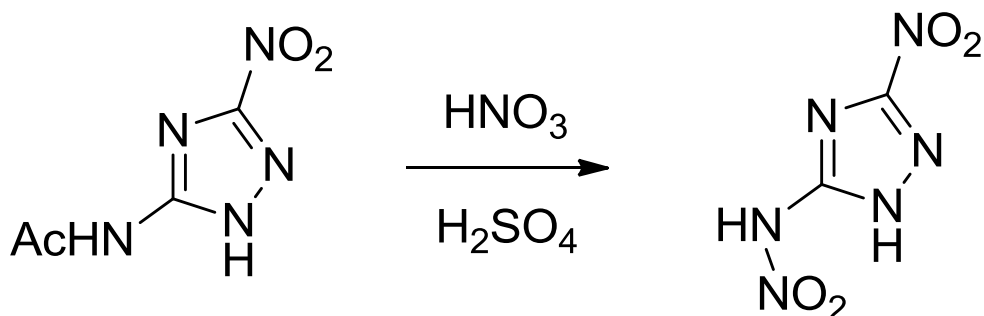
При диазотировании 1,6-динитро-2-(аминогуанил)дигуанидина в соляной кислоте образуется нестабильное азидосоединение, которое при выдержке отщепляет 5-аминотетразол (5-NH₂-Т) с замыканием оставшегося фрагмента в 3,5-динитрамино-1,2,4-триазол, выделяемый в виде различных солей [1, 23]:



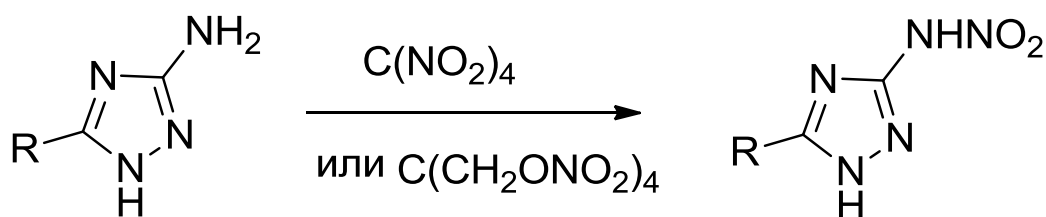
Другой метод синтеза 3(5)-нитрамино-1,2,4-триазолов заключается в нитровании аминотриазолов. Данный способ осуществляется при обработке нитратов аминотриазолов серной кислотой [24, 25, 26]:



3-нитро-5-нитрамино-1,2,4-триазол может быть получен путем нитрования серно-азотной смесью 3-нитро-5-ацетида-1,2,4-триазола [20]:

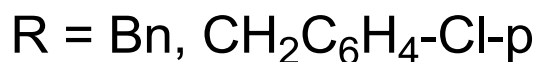
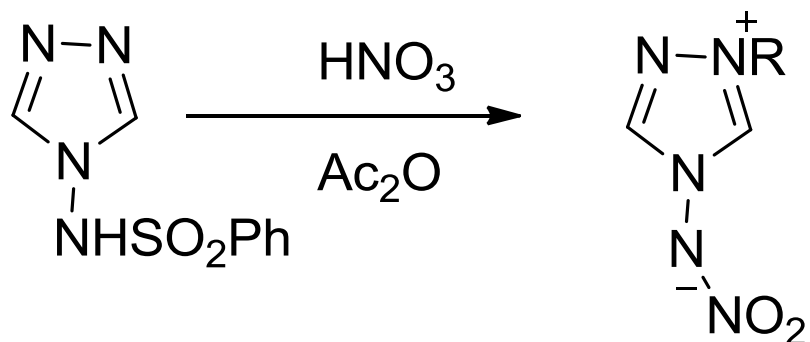
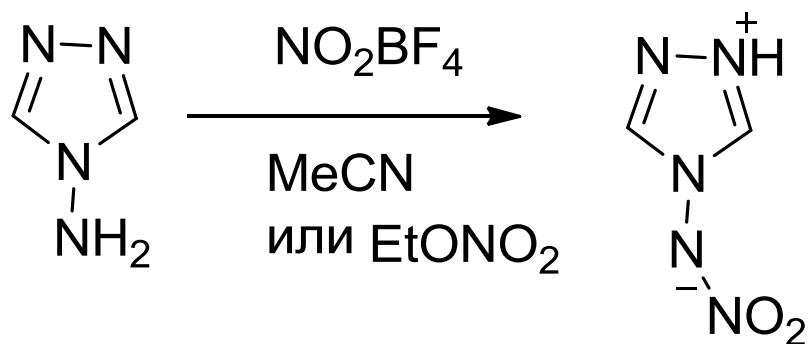


Эффективно также нитрование 3(5)-амино-1,2,4-триазолов тетранитрометаном или тетранитратом пентаэритрита в щелочной среде (KOH, RbOH, CsOH) до соответствующих нитраминопроизводных [1, 27]:

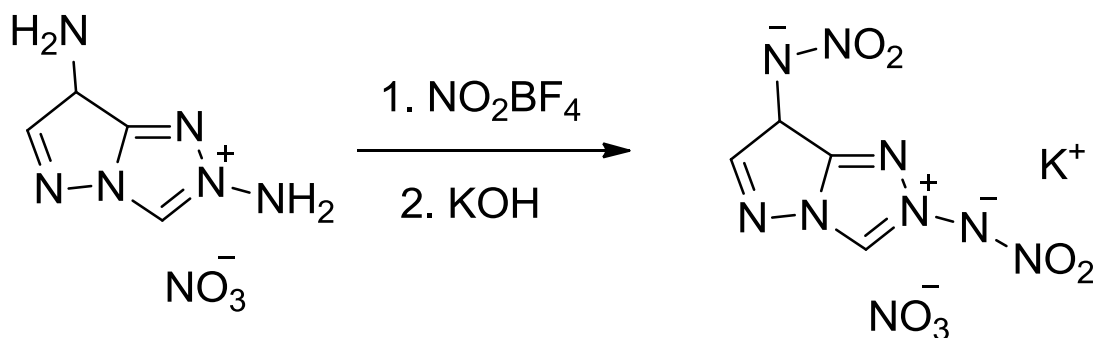
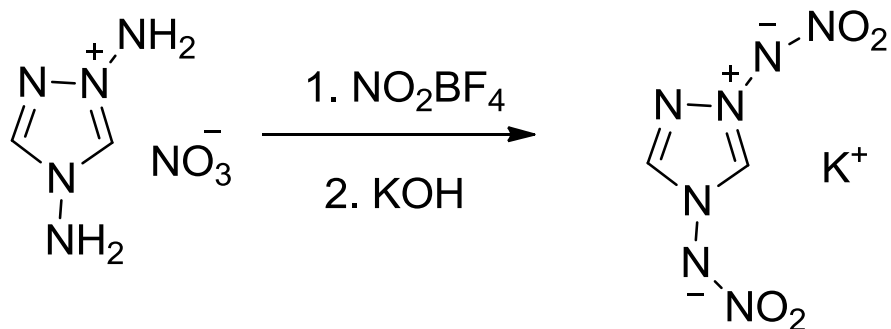


$\text{R} = \text{H}, \text{COOH}, \text{3-амино-1,2,4-триазол-5-ил}$

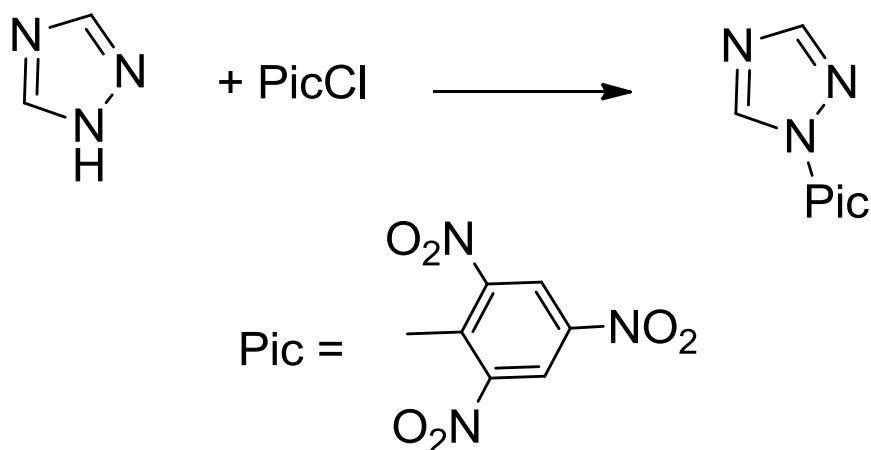
Разработаны методы синтеза изомерных нитраминопроизводных – 4-нитрамино-1,2,4-триазолов. Удобным способом их получения является неокислительное нитрование 4-аминотриазола, 4-арилсульфамидо-1,2,4-триазола и его 1-алкилпроизводных [28, 29]:



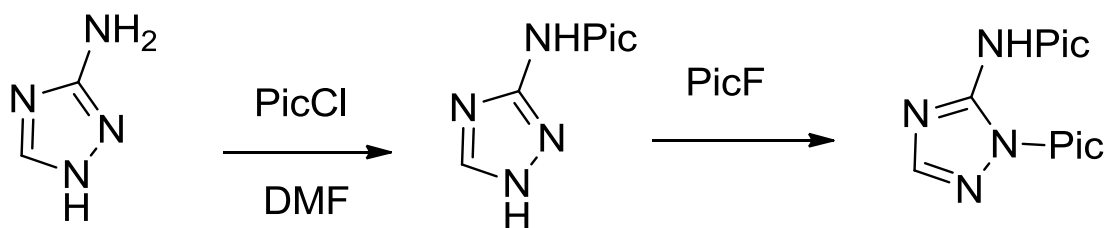
Обработкой бис(N-амино)-1,2,4-триазолов тетрафторборатом нитрония могут быть получены бис(N-нитрамино)производные 1,2,4-триазола [30]:



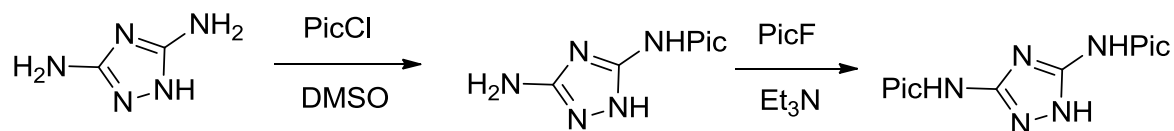
Пикрилпроизводные 1,2,4-триазола. Для синтеза пикрилпроизводных триазола используются реакции замещения галогена в пикрилхлориде и пикрилфториде амино- и нитротриазолами. Подробное исследование синтеза пикрилпроизводных в ряду 1,2,4-триазола проведено Кобурном [31]. Например, при взаимодействии 1,2,4-триазола с пикрилхлоридом был получен 1-тринитрофенил-1,2,4-триазол [1, 31]:



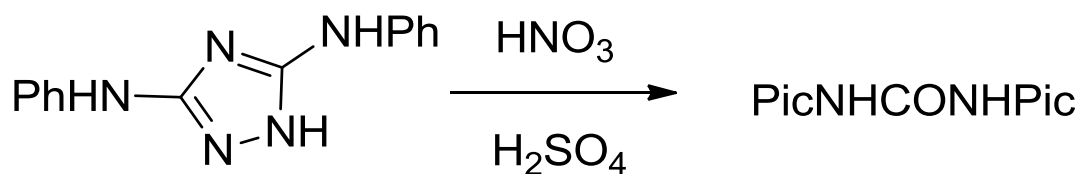
1-пикрил-5-пикриламино-1,2,4-триазол может быть получен последовательным алкилированием 3(5)-амино-1,2,4-триазола пикрилхлоридом и пикрилфторидом [31]:



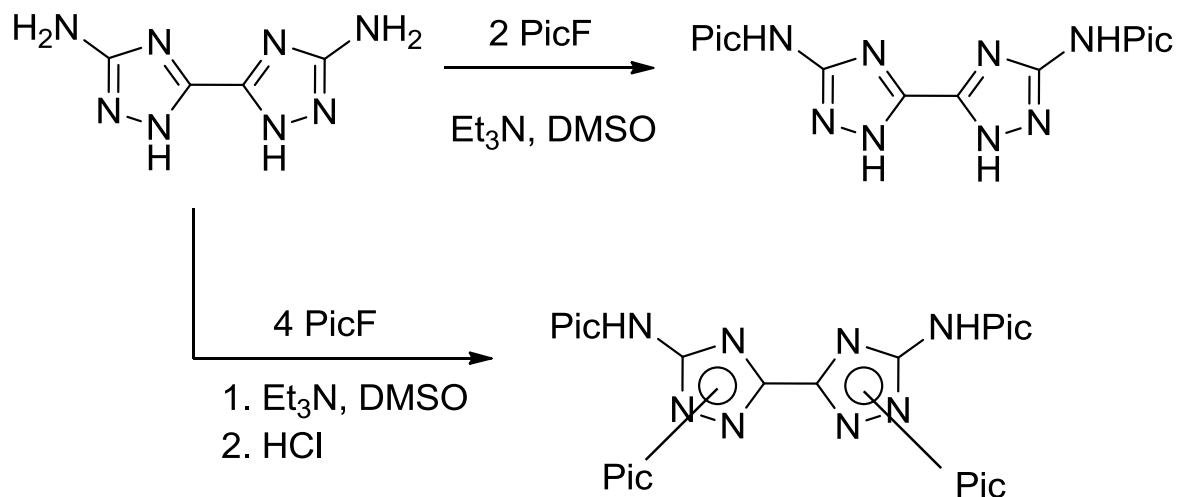
Аналогичным образом получают дипикрилпроизводное 3,5-диамино-1,2,4-триазола [1, 31]:



Интересно отметить, что при попытке получить 3,5-бис(пикриламино)-1,2,4-триазол нитрованием 3,5-бис(анилино)-1,2,4-триазола наблюдалась деструкция триазольного цикла с образованием бис(пикрил)мочевины [31]:

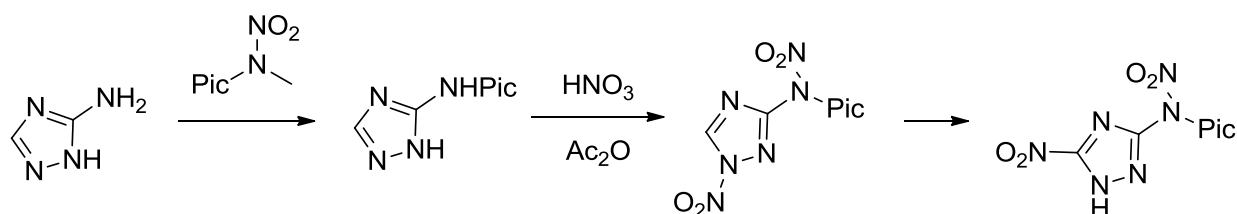


Разработаны методы синтеза пикрилзамещенных бис-3-амино-1,2,4-триазол-5-илов. Так, при обработке этого соединения 2 моль пикрилфторида образуется бис(3-пикриламино-1,2,4-триазол-5-ил), а с 4 моль этого реагента – тетрапикрилпроизводное [31]:

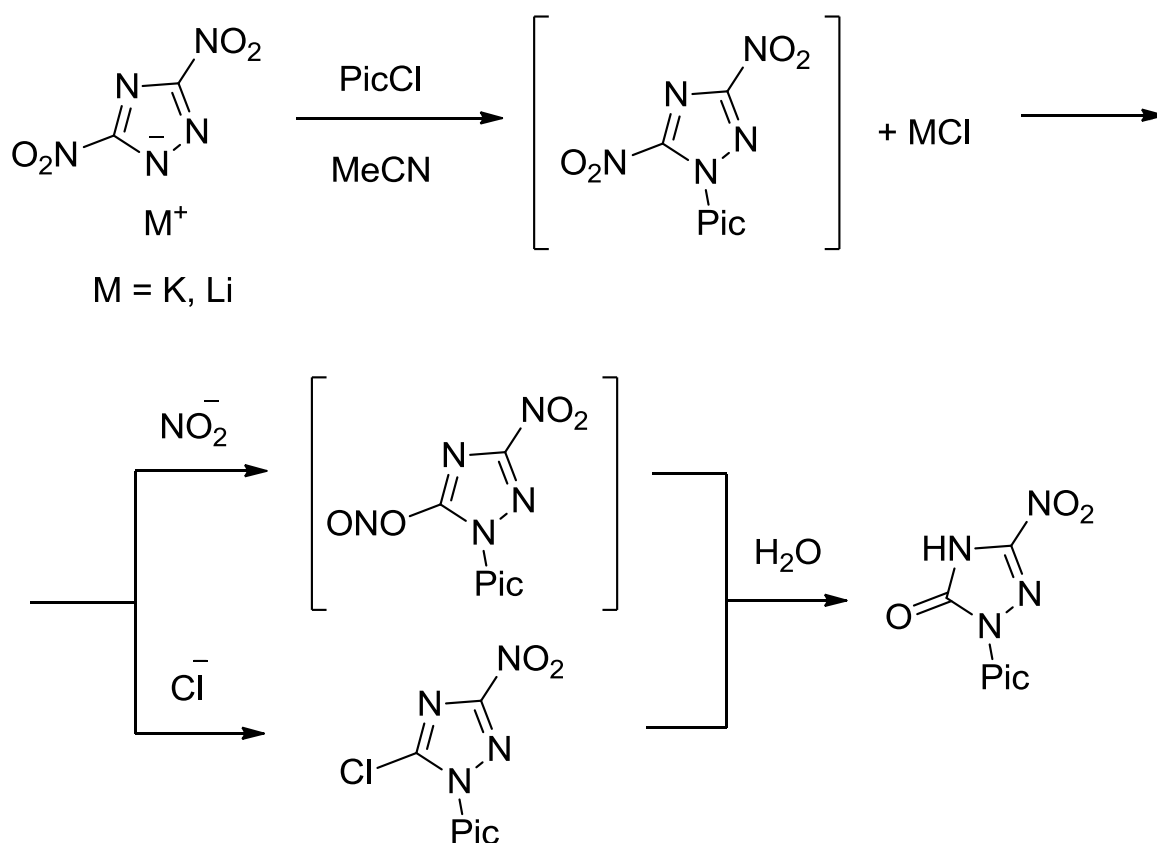


Все синтезированные пикриламинопроизводные обладают высокой термической устойчивостью, плотностью и малочувствительны к механическим воздействиям (менее чувствительны, чем тротил) [31].

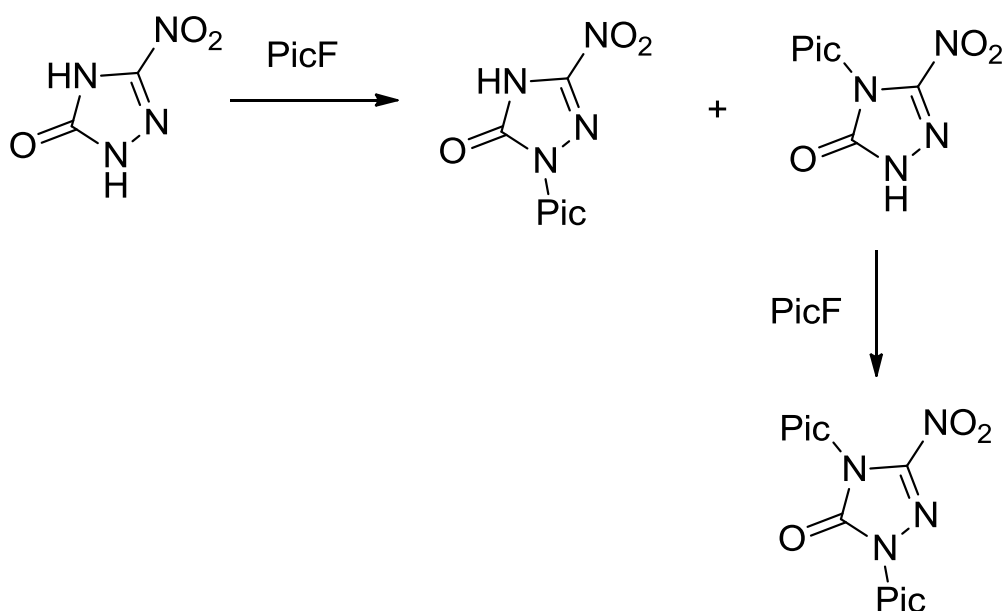
Интересен вариант синтеза 3-пикриламино-1,2,4-триазола и его дальнейшего нитрования путем реакции 3-амино-1,2,4-триазола с тетриллом с последующим нитрованием по аминогруппе и гетероатому азота цикла, и перегруппировкой полученного продукта [32]:



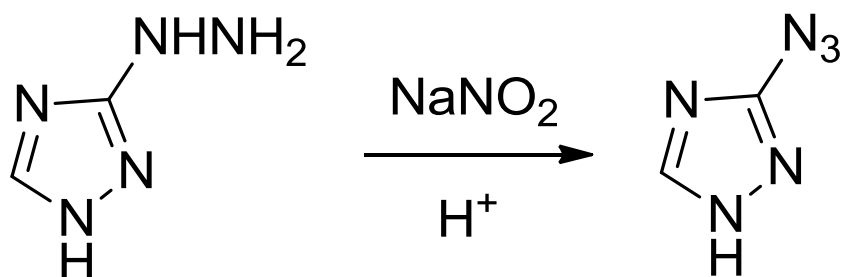
С целью получить пикрилпроизводные динитротриазола, было исследовано взаимодействие солей 3,5-динитротриазола с пикрилхлоридом, однако были выделены лишь 1-пикрил-3-нитро-5-хлор-1,2,4-триазол и 1-пикрил-3-нитро-1,2,4-триазолон-5 [33]:



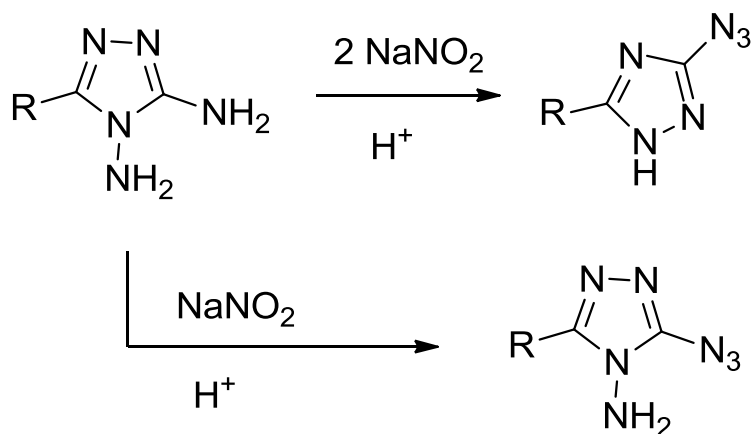
При обработке нитротриазолона пикрилфторидом образуется 1-пикрил-3-нитро-1,2,4-триазолон-5 и изомерный ему 4-пикрил-3-нитротриазолон. Последний при повторной реакции с пикрилфторидом образует 1,4-дипикрил-3-нитро-1,2,4-триазолон-5 [1, 34]:



3-Азидо-1,2,4-триазолы. 3-азидо-триазол был первым синтезированным азидопроизводным триазола. Он был получен в 1905 г. по реакции 3-гидразино-1,2,4-триазола с нитритом натрия [1, 8]:

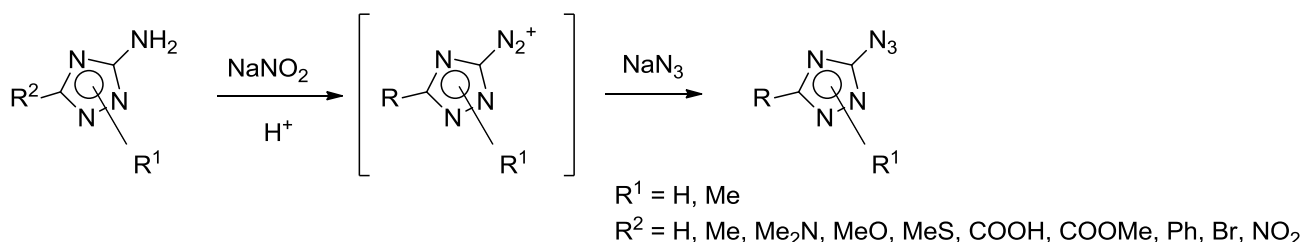


На данный момент разработаны и другие методы синтеза азидотриазолов. Так, ряд 3-азидо- и 3-азидо-4-амино-1,2,4-триазолов могут быть получены взаимодействием 3-гидразино-4-аминотриазолов с нитритом натрия [35-37]:



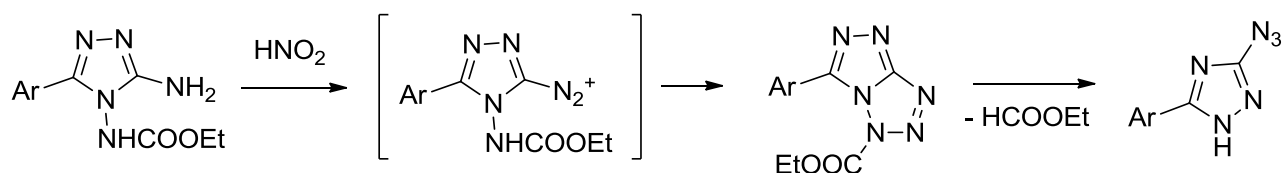
R = H, Me, Et, Ph

Более удобным является метод синтеза азидотриазолов путем диазотирования 3(5)-амино-1,2,4-триазолов, с последующим нуклеофильным замещением диазогруппы азид-ионом [38, 39]:

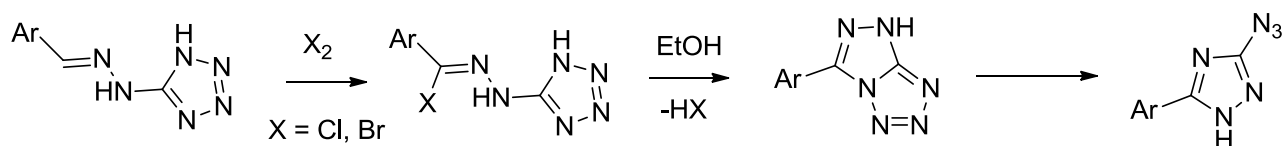


3-Азидо-1,2,4-триазолы образуются также при диазотировании 3-амино-4-этоксикарбониламино-1,2,4-триазолов через промежуточ-

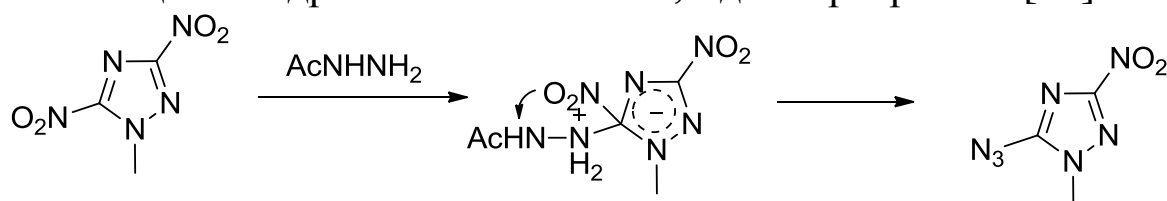
ную триазоло-тетразольную систему с последующим раскрытием тетразольного цикла [1, 40]:



Аналогичная методика синтеза азидотриазолов через промежуточные триазоло-тетразольные производные была применена при галогенировании тетразолилгидразонов [41]:



1-Метил-3-нитро-5-азидо-1,2,4-триазол может быть получен при действии ацетилгидразина на 1-метил-3,5-динитротриазол [42]:



Азидотриазолы заявляются как перспективные компоненты твердых ракетных топлив [43].

Литература:

1. Производные 1,2,4-триазола – высокоэнергетические соединения / М. С. Певзнер // Росс. Хим. Журн. – 1997. – Т. 41, № 2. – С. 73-83.
2. Пат. США № 3054800, 1962; С.А., 1963, v. 58, 10220.
3. Пат. США № 3165753, 1963; 1964, v. 60, 2951.
4. Пат. США № 3111524, 1963; С.А. 1964, v. 60, 2951.
5. Химия гетероциклических соединений, сб. 1 / Багал Л. И., Певзнер М. С., Лопырев А. А. - Рига: Зинатне, 1967. - С. 10—183.
6. Синтез 3,5-динитро-1,2,4-триазола / Чернышев В.М., Земляков Н.Д., Ильин В.Б., Таранушич В.А. // ЖПХ. - 2000. - Т. 73, № 5 - С. 791-793.
7. Licht H. H., Ritter H., Wanders B. Int. Ann. Conf JCT, 1994, 25th (Energetic Materials - Analysis, Characterization and Test Techniques) 45/1-45/8; С.А., 1995, v. 122, 269502.

8. Нитрогетероциклы / Багал Л. И., Певзнер М. С., Фролов А. Н., Шелудякова Н. И. // Хим. гетероцикл, соед., 1970. - № 2. - С. 249-253.
9. Ueber derivate des triazols / Manchot W., Noll R. // Justus Liebigs Ann. Chem. - 1905. - Vol. 343, N 1. - P. 1-27.
10. Über 1.2.4-Triazole, XVII. Die Nitrierung und Bromierung von 1.2.4-Triazolonen / Kroeger C. F., Mietchen R., Frank H., e.a. // Chem. Ber. - 1969. - Vol. 102, N 2. - P. 755-760.
11. Alkylation of 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one / G. I. Chipen, R. P. Bokaldere // Chem. Heterocycl. Compds. - 1969. - Vol. 5, N. 1. - P. 123-124.
12. 1, 2, 4-Triazol-3-one and its nitro and amino derivatives / G. I. Chipen, R. P. Bokalder, V. Ya. Grinshtein // Chem. Heterocycl. Compds. - 1966, - Vol. 2, N 1. - P. 79-83.
13. Schmidt J., Gehlen H. // Z. Chem. - 1965. - Vol. 5. - P. 304.
14. Пат. США № 4623409, 1985; РЖХим., 1987, 14Н214П.
15. Cobum M. D., Harris B W., Lee K. Y. e.a. // Ind. Eng. Chem. Process. Res. Develop. - 1986. - Vol. 25, N 11. - P. 68-72.
16. Synthesis of Nitro Derivatives of Triazoles / Chen B., Ou Y., Li J. e.a. // Heterocycles. - 1994. - Vol. 38, N 7. - P. 1651-1664.
17. An improved synthesis of 5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazole (ANTA), a useful intermediate for the preparation of insensitive high explosives / Lee K. Y., Storm C. B., Hickey M. A., Cobum M. D. // J. Energ. Mater. - 1991. - Vol. 9, N 5. - P. 415-428.
18. Heterocyclic nitro compounds / M. S. Pevzner, T. N. Kulibabina, N. A. Povarova, L. V. Kilina // Chem. Heterocycl. Compds. - 1979. - Vol. 15, N 8. - P. 929-932.
19. Заявка США № 767703, 1994; С.А., 1994, v. 121, 112821.
20. 5-Амино-3-нитро-1,2,4-триазол и 5-нитрамино-3-нитро-1,2,4-триазол / Певзнер М. С., Гладкова Н. В., Кравченко Т. А. // ЖОрХ. - 1996. - Т. 32, № 8. - С. 1230-1233.
21. New compounds-some derivatives of nitroguanidine / Henry R. A. // J. Am. Chem. Soc. - 1950. - Vol. 72, N 11. - P. 5343-5345.
22. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я., Прейман Р. П. // ЖОХ. - 1962. - Т. 32, № 2. - С. 454-460.
23. Recherche dans la Serie Des 1, 2, 4-Triazoles. Micropréparation et étude physico-chimique du 3-nitro-1, 2, 4-triazole / Closset J. L., Copin A., Drese P. e.a. // Bull. Soc. Chim. Belg. - 1975. - Vol. 84, N 11-12. - P. 1023-1031.

24. The Hydrazinolysis of Nitroguanidine in Alcoholic Systems. Preparation and Reactions of 1,6-Dinitrobiguanidine / Henry R. A., Skolnik S., Smith G. B. L. // J. Am. Chem. Soc. – 1953. - Vol. 75, N 2. - P. 955-959.
25. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. - 1962 - № 2. - С. 263-269.
26. Чипен Г. И., Гринштейн В. Я. Там же, 1962, № 3, с. 401- 406.
27. Маянц А. Г., Пыресева К. Г. // ЖОрХ. – 1987. - Т. 23, № 10. - С. 2236-2238.
28. Katritzky A. R., Lunt E., Mitchell J. W., Roch G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. - 1973. - Vol. 21. - P. 2624-2626.
29. Timpe H. // J. Z. Chem. - 1971. - Vol. 11, N 9. - P. 340-342.
30. Мясников В. А., Вязков В. А., Юдин И. Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1991. - № 5. - С. 1239.
31. Coburn M. D., Jackson T. E. // J. Heterocyclic Chem. – 1968. - Vol. 5, N 2. - P. 199-203.
32. Li J., Chen B., Ou Y. // Proc. Int. Pyrotechn. Semin. - 1991. - Vol. 17, N 1. - P. 196-199; C.A., 1992, v. 116, 177199.
33. Reaction of picryl chloride with 3,5-dinitrotriazole: formation of 1-picryl-3-nitro-5-chloro-1,2,4-triazole and 1-picryl-3-nitro-1,2,4-triazol-5-one / Sitzmann M. D. // J. Org. Chem., 1978. - Vol. 43, N 17. - P. 3389-3391.
34. Picryl derivatives of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one / Coburn M. D., Lee K.-Y. // J. Heterocyclic Chem. - 1990. - Vol. 27, N 3. - P. 575-577.
35. Syntheses and Reactions of 5-Alkyl-4-amino-3-hydrazino-s-triazoles / Takimoto H., Denault C. C., Hotta S. // J. Org. Chem. - 1965. - Vol. 30, N 3. - P. 711-713.
36. 3-Amino-s-tetrazines from the thermal decomposition of 4-amino-3-azido-s-triazoles / Takimoto H., Denault C. C. // Tetrahedron Lett. – 1966. - Vol. 44. - P. 5369-5370.
37. Energy of combustion and differential thermograms of organic azides / Denault G. C., Marx P. C., Takimoto H. H. // J. Chemical Eng. Data, 1968. - Vol. 13, N 4. - P. 514-516.
38. Syntheses of C-amino-and C-azido-1, 2, 4-triazoles / Heitke B. T., McCarty C. G. // J. Org. Chem. - 1974. - Vol. 39, N 11. - P. 1522-1526.

39. Acid-base properties of 3(5)-azido-1,2,4-triazoles / M. S. Pevzner, M. N. Martynova, T. N. Timofeeva // Chem. Heterocycl. Compds. – 1974. - Vol. 10, N 9. - P. 1288-1291.

40. Gehlen H., Uteg K.G. // Z. Chem. – 1969. - Vol. 9, N 9. – P. 338-339.

41. The conversion of tetrazolyl hydrazones into triazolyl azides via tetrazolyl hydrazidic halides / Scott F. L., Cronin D. A., O'Halloran J. K. // J. Chem. Soc. (C). – 1971. – Vol. 16. - P. 2769-2772.

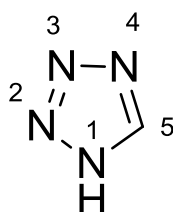
42. Багал Л. И., Певзнер М. С., Егоров А. П., Самаренко В. Я. ХГС. – 1970. - № 7. - С. 997-1000.

43. Denault G. C., Marx P. C., Takimoto H. H. // US Gov. Res. Develop. Rep. – 1967. – Vol. 67, N 21. - P. 66; C.A., 1968, Vol. 68, 77589.

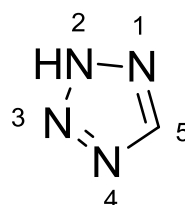
1.3 ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ЧЕТЫРЬМЯ АТОМАМИ АЗОТА

ТЕТРАЗОЛЫ

Тетразолы, соединения с четырьмя атомами азота в пятичленном цикле, являются весьма перспективными высокоэнергетическими соединениями, поскольку даже незамещенный тетразол способен к самопроизвольному разложению с выделением большого количества энергии и является мощным взрывчатым веществом [1].



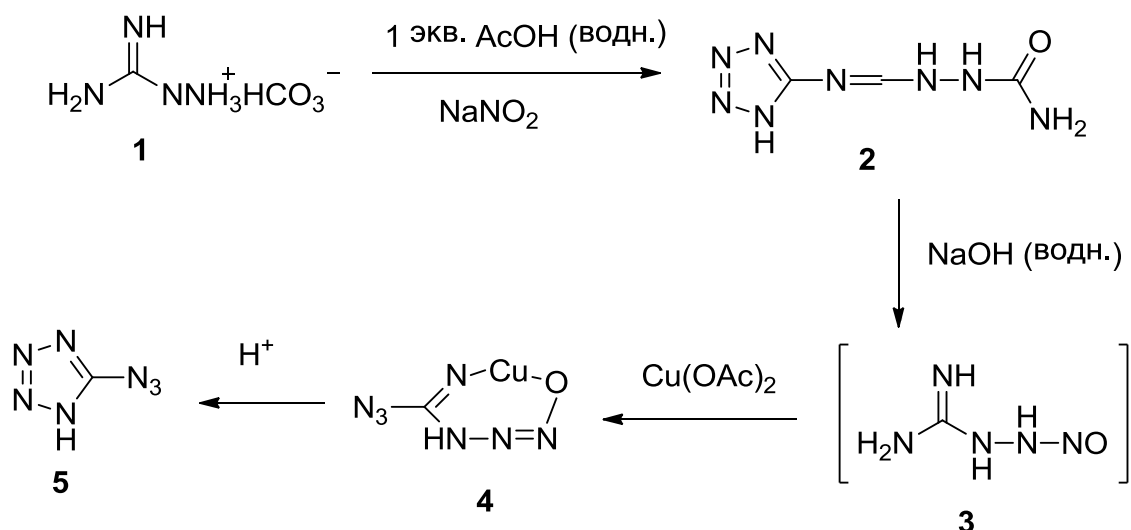
1H-тетразол



2H-тетразол

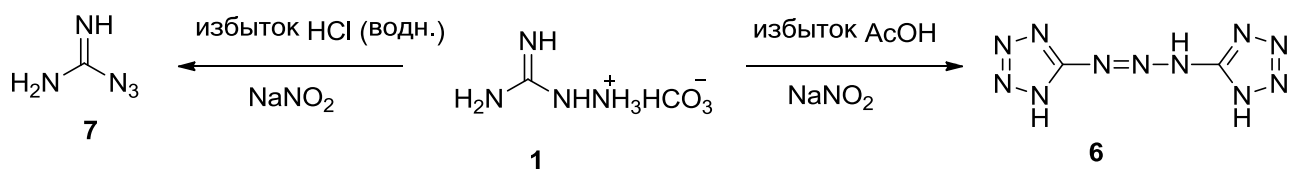
Впервые незамещенный тетразол был синтезирован в 1885 г. Иоахимом Бладиным из 2-фенил-5-цианотетразола [2, 3]. В ряду стабильных ароматических пятичленных азотсодержащих гетероциклов тетразол обладает экстремальными свойствами – высоким содержанием азота (80 %), энтальпией образования (3370 кДж/кг) и др., уступая только гипотетическому пентазолу [1]. Очевидна в связи с этим привлекательность идеи высвобождения и полезного преобразования запасенной в тетразольном кольце химической энергии.

Исходным соединением для синтеза ряда важных энергоемких производных тетразола служит аминугуанидин. Реакция аминугуанидина с нитритом натрия дает гидрат тетразолилгуанилтетразола **2** - инициирующее взрывчатое вещество, известное как тетразен [4]. Таким образом, общий метод синтеза тетразена заключается в реакции гидрокарбоната аминугуанидина **1** с одним эквивалентом уксусной кислоты с последующим добавлением водного раствора нитрита натрия [5]. Тетразен разлагают водным раствором щелочи с образованием триазанитрозоаминугуанидина **3**, который выделяют в виде купрата **4** при добавлении ацетата меди к реакционной смеси [6, 7]. Подкисление соли меди **4** минеральной кислотой приводит к образованию 5-азидотетразола **5**, соединения с высоким содержанием азота (88%) [6, 7].

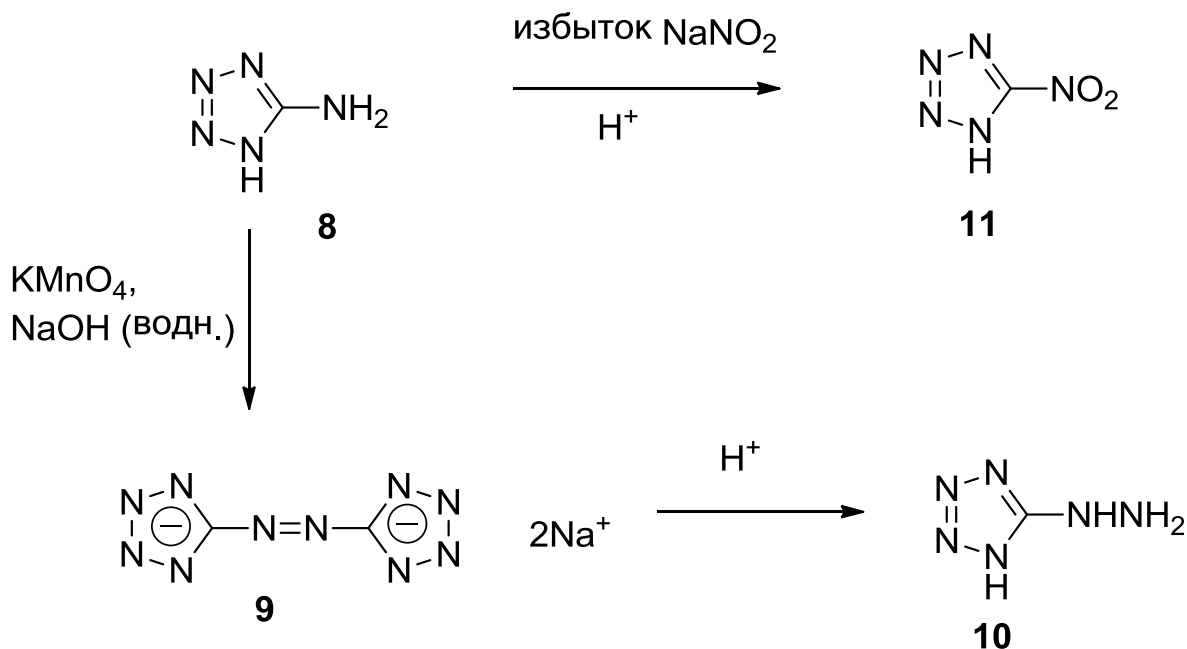


Реакция бикарбоната аминугуанидина **1** с нитритом натрия в присутствии избытка уксусной кислоты дает 1,3-дитетразолилтриазен **6**, еще один богатый азотом гетероцикл ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_{11} = 85\% \text{ N}$). Соединение **6** легко образует взрывчатые соли с металлами [6, 7].

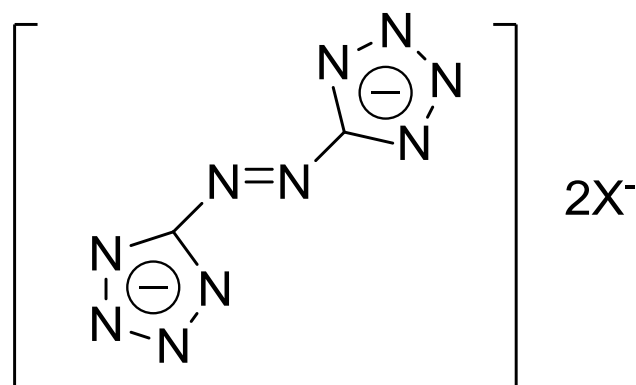
Реакция гидрокарбоната аминугуанидина **1** с нитритом натрия в присутствии минеральной кислоты дает гуанилазид **7**, перхлорат и пикрат которого являются инициирующими взрывчатыми веществами [6, 7]. Гуанилазид **7** взаимодействует с гидроксидом натрия с образованием азидата натрия, в то время как реакция со слабым основанием или кислотой дает 5-аминотетразол [6, 7].



5-аминотетразол **8** вступает в реакцию с перманганатом калия в избытке водного раствора гидроксида натрия с получением динатриевой соли 5-азотетразола **9** [8]. 5-Азотетразол нестабилен и попытки выделить его подкислением давали 5-гидразинотетразол **10** [9]. Диазотирование 5-аминотетразола **8** в присутствии избытка нитрита натрия приводит к 5-нитротетразолу **11** - бризантному взрывчатому веществу, ртутная и серебряная соли которого являются иницирующими ВВ [10].

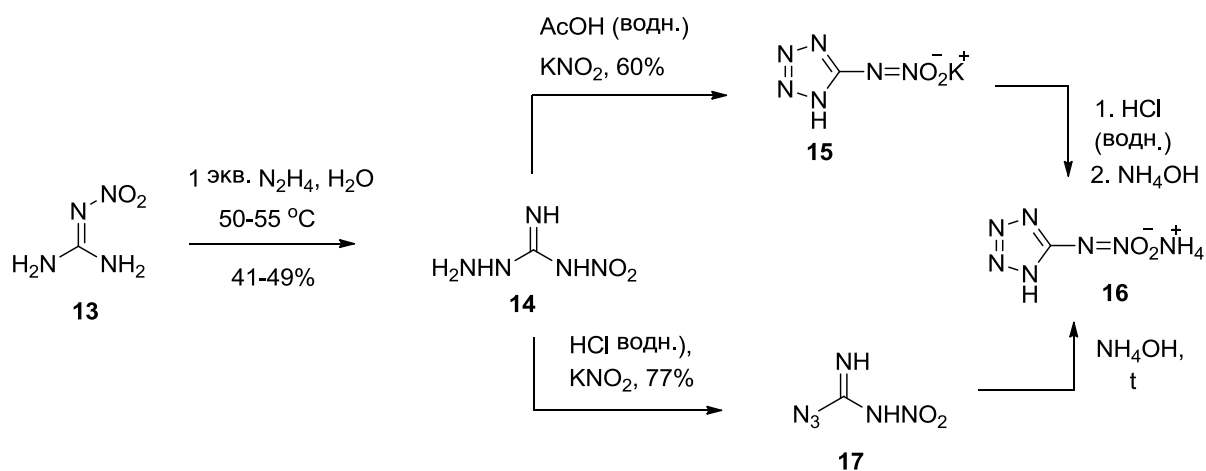


Соли азотетразола **12** - высокоэнергетические соединения, соли гуанидиния и метиламмония находят применение в качестве газогенераторов при смешивании с неорганическими окислителями [11, 12]. Тиле [13, 14] получил соли щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов азотетразола, соли свинца обладали иницирующими свойствами. Дигидразиниевая соль азотетразола может быть синтезирована реакцией бариевой соли азотетразола с водным раствором сульфата гидразина [15]. Эта соль энергоёмка и характеризуется очень высокой температурой образования и высоким содержанием азота (85%) среди всех органических соединений.

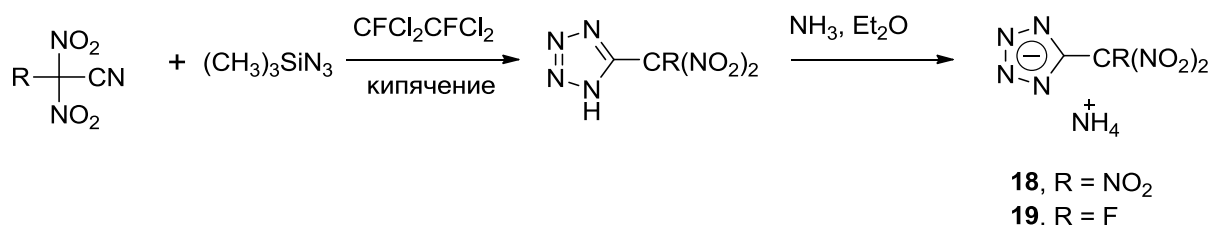


12

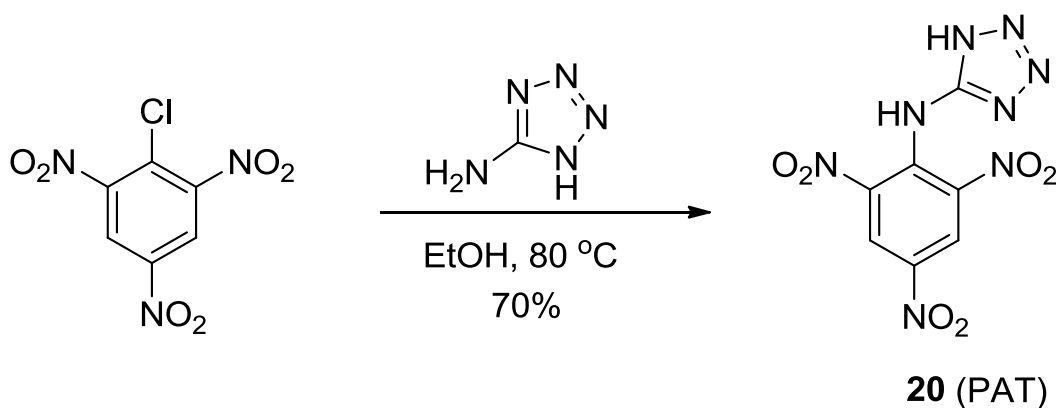
При обработке 1 эквивалентом гидразина нитрогуанидин **13** претерпевает гидразинолиз с образованием нитраминогуанидина **14** - соединения, которое обладает взрывчатыми свойствами [16, 17]. Нитраминотетразол **14** вступает в реакцию с нитритом калия в присутствии уксусной кислоты с образованием калиевой соли 5-нитраминотетразола **15**. По аналогичной методике получают азид **17**, последний дает аммониевую соль 5-нитраминотетразола **16** при нагревании с водным раствором аммиака [18].



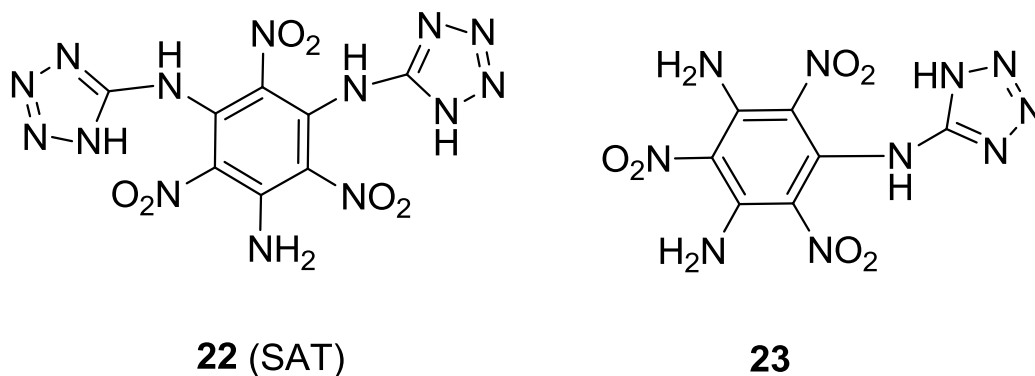
Взаимодействие триметилсилилазида с соответствующими нитрилами с последующей реакцией с аммиаком в диэтиловом эфире приводит к 5-(тринитрометил)тетразолу **18** и 5-(динитрофторметил)тетразолу **19**, выделяемым в виде солей аммония [19]. Ртутная соль 5-нитротетразола - инициирующее взрывчатое вещество [20]. Аминные соли 5-нитротетразола, как сообщается, образуют полезные эвтектики с аммиачной селитрой [21].



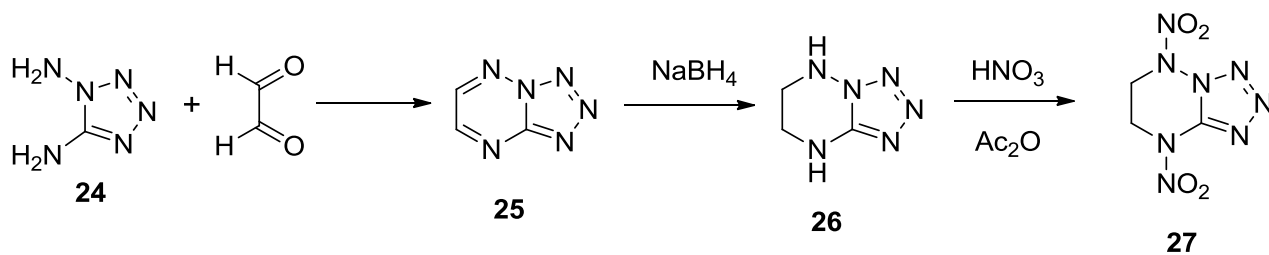
1-Н-тетразол и 5-аминотетразол могут использоваться в качестве нуклеофилов для осуществления включения в кольцо тетразола других молекул [1]. Наиболее перспективными в этом отношении являются пикрилпроизводные аминотетразола. Так, Агравал и др. описали синтез нескольких взрывчатых веществ на основе тетразола, одно из которых - 5-пикриламино-1,2,3,4-тетразол **20** (PAT) [22]:



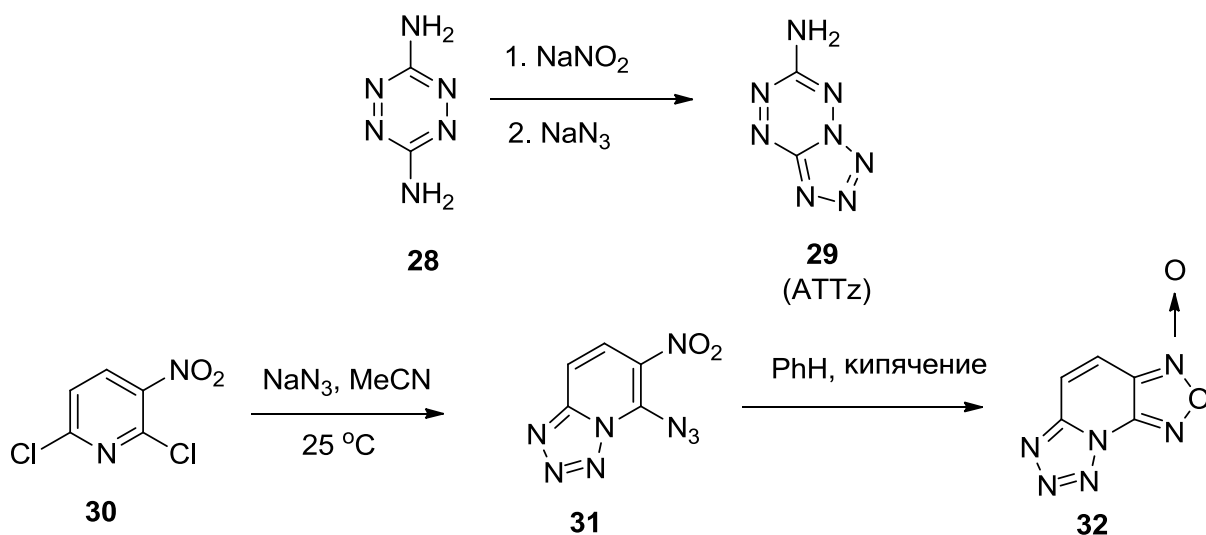
Аналогичным образом из 5-амино-1,2,3,4-тетразола **21** и стифнилхлорида был получен 5,5'-стифниламино-1,2,3,4-тетразол **22** (SAT) [23]. Термическая стабильность SAT ниже, чем PAT, что может быть связано с уменьшением электроноакцепторной силы пикрильной группы, присоединенной к двум тетразольным кольцам. Скорости детонации, посчитанные для PAT и SAT, составляют свыше 8000 м/с [23]. Реакция 5-аминотетразола с 3,5-диамино-2,4,6-тринитрофторбензолом приводит к энергоемкому тетразолу **23** [24].



Конденсированные тетразолы также представляют существенный интерес. Например, в результате реакции 1,5-диаминотетразола **24** с глиоксалем с последующим восстановлением полученного сопряженного гетероцикла **25** боргидридом натрия и *N*-нитрованием пиперазинового атома азота **26** был получен бис-нитрамин **27** [25].



Среди способов получения конденсированных тетразолов также выделяется своим синтетическим потенциалом 1,3-биполярное циклоприсоединение азида к цианидной группе или подобному диполярофилу. Сопряженный гетероцикл **29** (ATTz) был синтезирован по реакции 3,6-диаминотеразина **26** с азотистой кислотой, а затем с азидом натрия [26]. Гетероцикл **32**, включающий как тетразольный, так и фуроксановый цикл, была получен по реакции 3-нитро-2,6-дихлорпиридина **30** с двумя эквивалентами азид-аниона с последующим нагреванием продукта **31** в бензоле [27].



Литература:

1. Энергоемкие тетразолы / В.А. Островский, Г.И. Колдобский // Росс. Хим. Журн. – 1997. – Т. 41, № 2. – С. 84-98.

2. Тетразолы / Колдобский Г.И., Островский В.А. // Усп. Хим. - 1994. - Т. 63, N 10. - С. 847-865.
3. Recent developments in tetrazole chemistry. A review / Wittenberg S.J. // Org. Prep. Proced. Int.- 1994. - Vol. 26, N 5. - P. 499-531.
4. Aliphatische Diazosalze / K. A. Hoffmann, R. Roth // Chem. Ber. - 1910. Vol. 43. - P. 682-688.
5. T. L. Davis, Chemistry of Powder and Explosives, Coll. Vol., Ed. T. L. Davis, Angriff Press, Hollywood, CA, 449 (reprinted 1992, first printed 1943).
6. (a) Diazoverbindungen auB Amidoguanidin, Beitrirge zur Kenntniss der Diazohydrazoverbindungen (Tetrasene) / H. Hock, K. A. Hoffmann, R. Roth // Chem. Ber. - 1910. - Vol. 43. - P. 1087-1095; (b) Diazoamido-tetrasolsatur / H. Hock, K. A. Hoffmann // Chem. Ber. - 1910. - Vol. 43. - P. 1866-1871; (c) Diazollydrazide aus Dhotetrazol, Beitrag zur Kenntnia der Stickstoff ketten / H. Hock, K. A. Hoffmann // Chem. Ber. - 1911. - Vol. 44. - P. 2946-2956; (d) Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoguanidin und Semicarbazid; Unterschied zwischen dem Tetrazen $C_2N_{10}H_8O$ und den Aziden im Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure/ H. Hock, K. A. Hoffmann, K. Kirmreutler // Liebigs Ann. Chem. - 1911. - Vol. 380, N 2. - P. 131-147.
7. The Chemistry of Aminoguanidine and Related Substances / E. Lieber, G. B. L. Smith // Chem. Rev. - 1939. - Vol. 25, N 2. - P. 213-271.
8. (a) Ueber Nitro- und Amidoguanidin / J. Thiele // Liebigs Ann. Chem. - 1892. - Vol. 270, N 1-2. - P. 1-63; (b) Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols / J. Thiele // Liebigs Ann. Chem. 1898. - Vol. 303, N 1. - P. 57-75; (c) J. Thiele // Liebigs Ann. Chem. - 1899. - Vol. 305. - P. 64.
9. (a) J. T. Marias, J. Thiele // Liebigs Ann. Chem. - 1893. - Vol. 273 - P. 144; (b) H. Ingle, J. Thiele // Liebigs Ann. Chem. - 1895. - Vol. 287. - P. 233; (c) J. Thiele // Liebigs Ann. Chem. - 1898. - Vol. 303. - P. 66.
10. E. von Herz, Ger. Pat. 562 511 (1931); Chem. Abstr., 1933, 27, 1013.
11. (a) P. Laszlo and J. Vandormael, Chem. Lett, 1988, 1843; (b) G. A. DeBoos, A. Musson and K. Smith, J. Org. Chem., 1998, 63, 8448; (c) A. Fischer, J. Packer, J. Vaughan and G. J. Wright, J. Chem. Soc., 1964,

3687; (d) Y. Mizuno and O. Simamura, J. Chem. Soc., 1958, 3875; (e) J. R. Knowles, R. O. C. Norman and G. K. Radda, J. Chem. Soc., 1960, 4885.

12. (a) J. H. Robson, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 107; (b) J. Reinhart and J. H. Robson, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 2453; (c) E. E. Gilbert, J. R. Leccacorvi and M. Warman, in Industrial and Laboratory Nitrations, ACS Symposium Series 22, Eds. L. F. Albright and C. Hanson, American Chemical Society, Washington, DC, Chapter 23, 327–340 (1976); (d) E. S. Jessop, A. R. Mitchell and P. F. Pagoria, Propell. Explos. Pyrotech., 1996, 21, 14.

13. (a) V. P. Iushin, M. S. Komelin and V. A. Tartakovskii // Zh. Org. Khim, 1999, 35, 489; (b) D. W. Moore and R. L. Willer // J. Org. Chem., 1985, 50, 5123; (c) R. L. Willer, US Pat. 4 539 405; Chem. Abstr., 1986, 104, 91609k.

14. S. J. Kuhn and G. A. Olah, in Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 3, Part II, Ed. G. A. Olah, Wiley-Interscience, New York, 1393–1491 (1964).

15. G. A. Olah, in Industrial and Laboratory Nitration, ACS Symposium Series 22, Eds. L. F. Albright and C. Hanson, American Chemical Society, Washington, DC, Chapter 1, 1–47 (1976).

16. Nitro-aminoguanidine / R. Phillips, J. F. Williams // J. Am. Chem. Soc. – 1928. – Vol. 50, N 9. – P. 2465-2470. 348 Miscellaneous Explosive Compounds

17. Preparation of Nitroaminoguanidine / R. A. Henry, R. C. Makosky, G. B. L. Smith // J. Am. Chem. Soc. - 1951. – Vol. 73, N 1. – P. 474.

18. The Reaction of Nitrous Acid with Nitroaminoguanidine / J. Cohen, R. A. Henry, F. Lieber, E. Sherman // J. Am. Chem. Soc. - 1951. – Vol. 73, N 5. – P. 2327-2329.

19. Nitronium salts. I. New methods for the preparation OF $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$, $\text{NO}_2^+\text{AsF}_6^-$ / S. J. Kuhn // Can. J. Chem. – 1962. – Vol. 40. – P. 1660-1663.

20. Нитронийтрифторметансульфонат – новый нитрующий агент / I. I. Maletina, V. V. Orda, L. M. Yagupolskii // Zh. Org. Khim. – 1974. – Vol. 10. – P. 2226; Engl. Transl., 2240.

21. Herstellung von Nitronium-trifluoromethansulfonat; Vergleichende Nitrierung mit Nitroniumsalzen / F. Effenberger, J. Geke, // Synthesis, 1975. – Vol. 1. – P. 40-41.

22. The Mechanism of the Oxynitration of Benzene / R. Schramm, E. Segel, F. H. Westheimer // J. Am. Chem. Soc. – 1947. – Vol. 69, N 4. – P. 773-785.

23. (a) Mercuric salt catalyzed nitration of toluene / L. M. Stock, T. L. Wright // J. Org. Chem. – 1977. – Vol. 42, N 17. – P. 2875-2879; Mercury salt catalyzed nitration of benzene derivatives / L. M. Stock, T. L. Wright // J. Org. Chem. - 1979. – Vol. 44, N 20. – P. 3467-3470.

24. The role of mercuric nitrate in the “catalyzed” nitration of aromatic substances / T. L. Davis, N. L. Drake, R. W. Helmkamp, D. E. Worall, A. M. Young // J. Am. Chem. Soc. – 1921. – Vol. 43. – P. 594-607.

25. F. Blechta, K. Patek // Z. Ges. Schiess-Sprengstoff. - 1927. – Vol. 22. – P. 314.

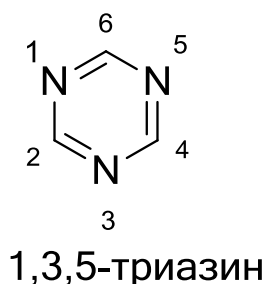
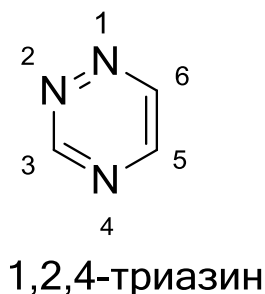
26. Nitronium salts in organic chemistry / B. V. Gidasov, E. L. Golod, Yu. V. Guk, M. A. Ilyushin // Russ. Chem. Rev. – 1983. - Vol. 52, N 3. – P. 284-297.

27. Synthetic methods and reactions: XI. A convenient direct oreo- aration of 1,3,5-trinitrobenzene from *m*-dinitrobenzene by nitration with nitronium tetrafluoroborate in fluorosulfuric acid solution / H. C. Lin, G. A. Olah // Synthesis. – 1974. – Vol. 6. – P. 444-445.

2 ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

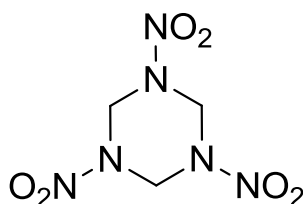
2.1 ТРИАЗИНЫ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Триазинами являются соединения с тремя атомами азота в шестичленном цикле. В зависимости от расположения атомов азота различают 1,2,4-триазины и 1,3,5-триазины.



Известны высокоэнергетические соединения как с ароматическими, так и неароматическими (гидрированными) триазиновыми циклами, а также конденсированные гетероциклы, в которых триазинный цикл аннелирован другим гетероциклом, зачастую пятичленным.

Среди всех производных триазинов особо высокой энергоемкостью обладают *N*-нитросоединения. Так, 1,3,5-тринитрогексагидротриазин – гексоген, является одним из наиболее мощных взрывчатых веществ, получивших широкое применение со времен Второй мировой войны [1-4].

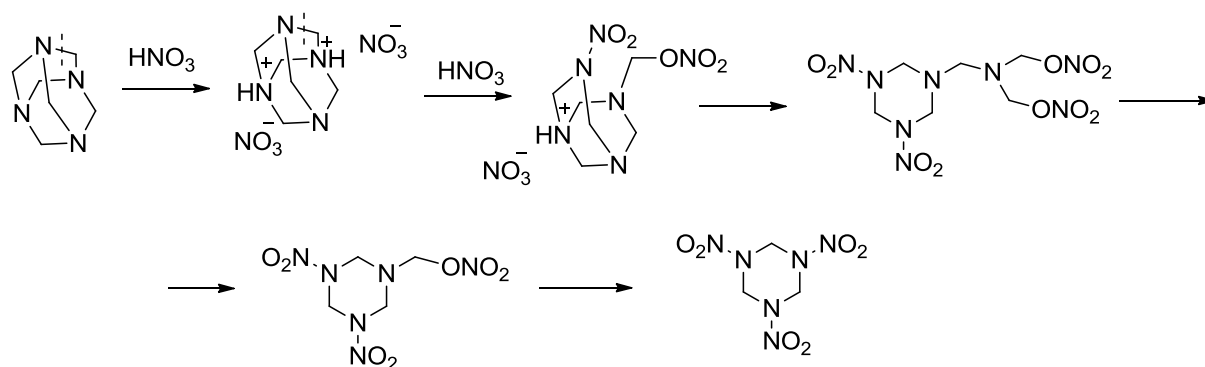


гексоген

Впервые гексоген был получен в 1897 г. В 1920 г. Герц [1] предложил получать гексоген непосредственным нитрованием уротропина концентрированной азотной кислотой и показал, что он является взрывчатым веществом. С этого времени начинается исследование способов получения гексогена и изучение его взрывчатых свойств.

Новейшие исследования показали, что нитролиз уротропина азотной кислотой – очень сложный процесс, проходящий ступенчато с последовательным разрывом связей N-C через серию промежуточных продуктов. При этом последние, наряду с гексогеном, дают также побочные продукты, которые, в свою очередь, склонны к превращениям в более простые соединения.

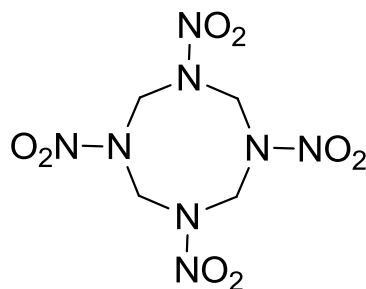
Схема процесса выглядит как ряд последовательных реакций нитрования третичного амина. Нитролиз начинается с атаки азотной кислотой динитрата уротропина, который образуется на первой стадии. В результате этого происходит последовательный разрыв связей N-C с образованием NNO₂- и ONO₂-производных:



В промышленности синтез гексогена проводят с использованием 99,5-99,9%-ной азотной кислоты (мольное соотношение уротропин : $\text{HNO}_3 = 1 : (20-24)$) при 20-25 °С; выход при этом составляет ~ 80%. Получение гексогена нитролизом уротропина азотной кислотой имеет ряд недостатков, в связи с чем были предложены другие методы синтеза, в частности, с использованием аммиачной селитры, углекислого ангидрида, оксида фосфора(V) [1].

По чувствительности к удару гексоген занимает среднее положение между тетрилом (пикрилнитрометиламин) и ТЭН (тетранитропентаэритрит).

Одним из побочных продуктов в синтезе гексогена является октагидро-1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразин, более известный как октоген:



октоген

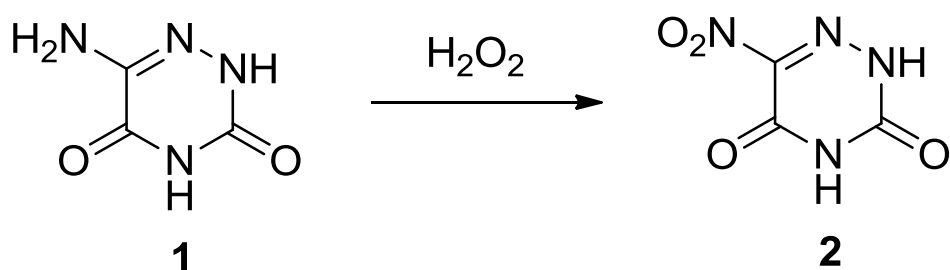
Долгое время октоген интересовал исследователей исключительно как вещество, сопровождающее гексоген. Однако в настоящее время его применяют как самостоятельное взрывчатое вещество, так как октоген, обладая всеми положительными качествами гексогена, выгодно отличается от него более высокой термостойкостью, большей плотностью и соответственно лучшими взрывчатыми характеристиками. Так, замена гексогена на октоген во взрывчатых смесях приводит к увеличению их скорости детонации и бризантности [1].

Между тем *C*-нитротриазины, также заслуживают внимания в качестве потенциальных ВВ. Более прочная связь нитрогруппы с углеродным атомом обуславливает высокую термическую стабильность большинства соединений с *C*-нитрогруппой, такие вещества обычно стойки к нагреванию и не способны к самопроизвольному разложению и самовозгоранию [1, 2].

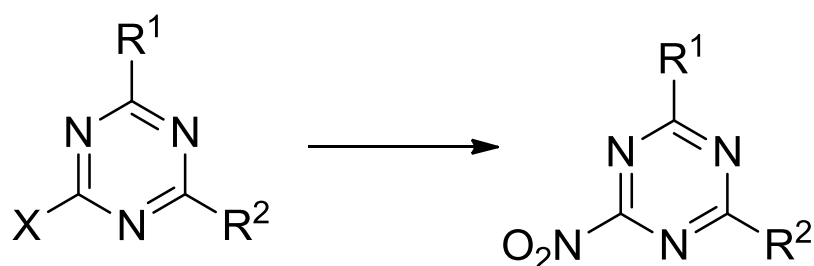
Поскольку прямое нитрование триазинового цикла затруднительно, наибольшее применение для синтеза *C*-нитрозамещенных 1,2,4-триазинов получили следующие подходы:

- окисление amino-, нитрозо-, гидроксиламино- или азидогрупп в замещенных азинах;
- циклизация содержащих нитрогруппу алифатических соединений.

Окисление аминогруппы с успехом применялось при синтезе некоторых *C*-нитро-1,2,4-триазинов [1]. При обработке аминазаурацила **1** пероксидом водорода в трифторуксусной кислоте может быть получен 6-нитро-1,2,4-триазин-3,5(2*H*4*H*)-дион **2** [5]:



2-Нитро-4,6-дизамещенные-1,3,5-триазины **3** могут быть получены в результате реакции между соответствующими 2-гидроксиламино- или 2-нитрозопроизводными и озоном [6, 7].



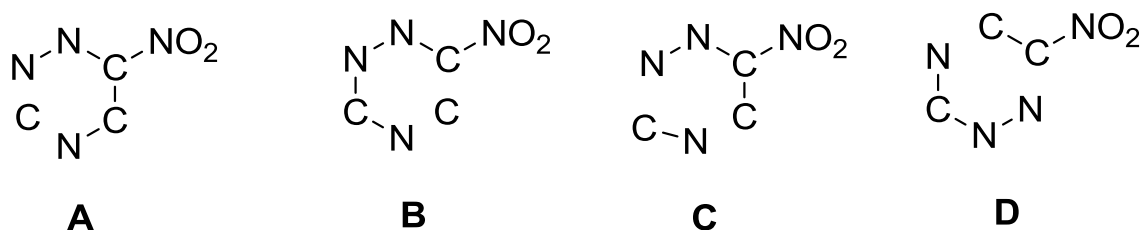
3

Более эффективно в этом отношении окисление нитрозосоединений. Эти реакции могут представлять особый интерес благодаря найденному относительно недавно простому способу синтеза нит-

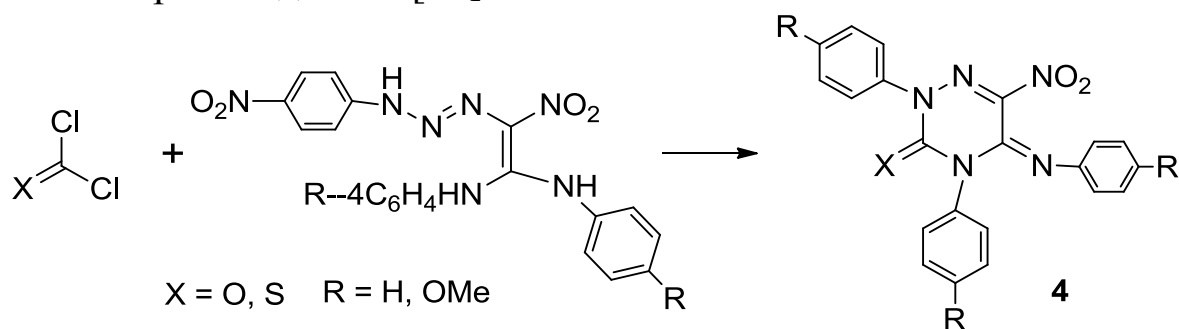
розогетероциклов [1, 9]. Синтез нитротриазинов в соответствии с этой методикой возможен также исходя из азидопроизводных путем обработки их кислородом при облучении ультрафиолетом [8, 9].

При получении гетероциклических нитросоединений из ациклических предшественников, несущих нитрогруппу, возможен синтез соединений, которые содержат один, два или три атома азота в цикле с заведомым расположением заместителей (что не всегда доступно при прямом нитровании), а также веществ с фрагментами, которые деструктируются при обработке нитрующей смесью или при окислении [4]. Этот метод широко используется для синтеза нитро-1,2,4-триазинов [1]. Получение альтернативных 1,2,3- и 1,3,5-триазинов с нитрогруппой в гетероядре из нитропредшественников с открытой цепью на данный момент неизвестно.

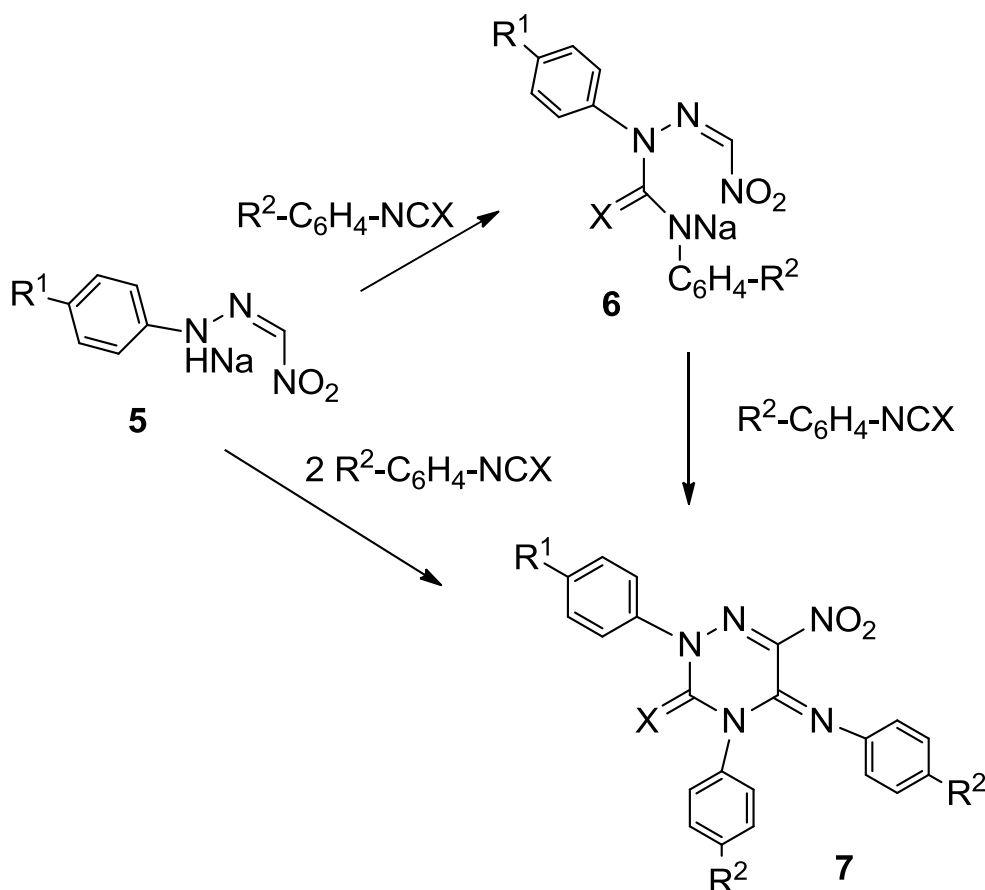
Для построения несущего нитрогруппу 1,2,4-триазинового ядра описаны четыре варианта синтеза (**A**, **B**, **C**, **D**) с использованием двух-, четырех- и пятиатомных нитросинтонов [4].



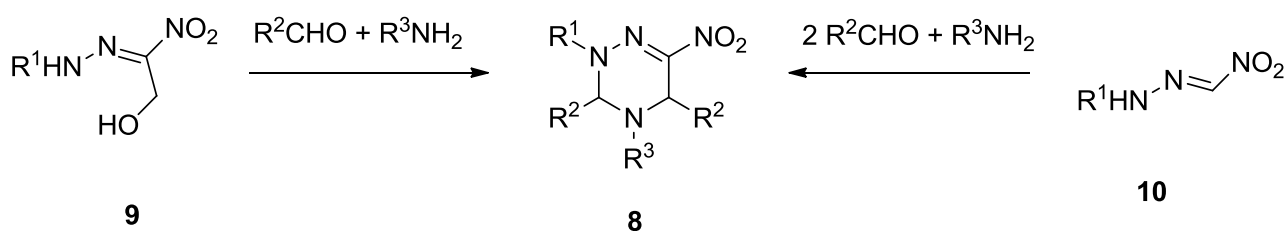
Вариант **A** заключается в синтезе нитротриазинов на основе алифатического пятиатомного нитросинтона, содержащего фрагмент N-N-C-C-N с нитрогруппой, необходимый для построения триазинового цикла [1]. По этому способу были получены 2-(4-нитрофенил)-3-оксо-4-(4-R-фенил)-5-(4-R-фенил)имино-6-нитро-1,2,4-триазины **4**, их 3-тиопроизводные **4** и 3-арилсульфиминопроизводные **4** в результате реакции 1-(4-нитрофенил)азо-1-нитро-2,2-диариламиноэтилена с фосгеном и его производными [11].



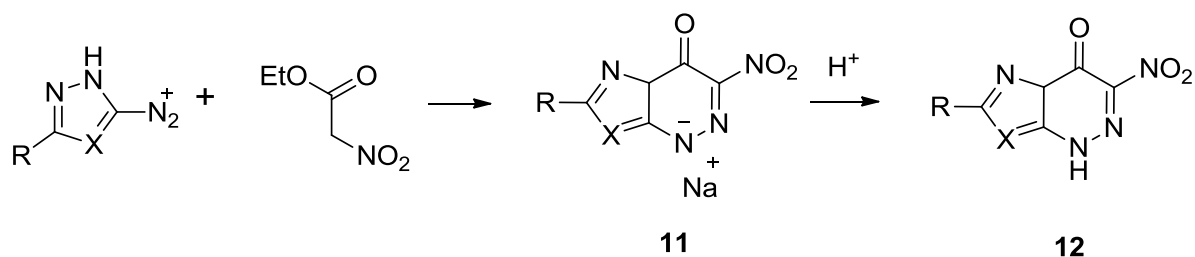
Другой пример использования пятиатомного нитросинтона, представляющего в триазиновое ядро фрагмент С-N-N-C-N (вариант В) представляет собой образование 3-тио(оксо)-6-нитро-1,2,4-триазинов **7** в результате реакции натриевых солей гидразонов тиосемикарбазида или семикарбазида **6** с арилизотиоцианатами и арилизотиоцианатами [1, 12]. Соединения **6** получают при этом из гидразонов **5** и изоцианатов, причем нитро-1,2,4-триазинов **7** могут быть получены в некоторых случаях без выделения из реакционной среды гидразонов **6**.



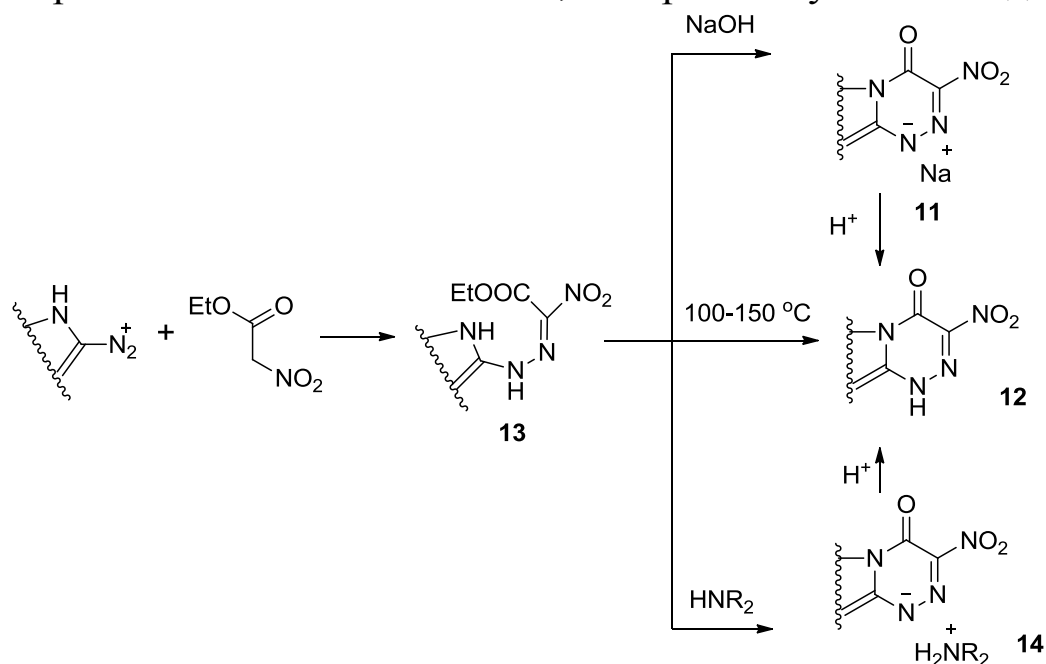
Вариант С - использование четырехатомного нитросинтона - осуществлен при получении гидрированных 6-нитро-1,2,4-триазинов **8** из 1-нитро-2-гидроксиметилгидразонов **9**, аминов и альдегидов [1, 13-16]. Усовершенствованный вариант синтеза нитро-1,2,4-триазинов **8** состоит во взаимодействии гидразонов нитроформальдегида **10** с избытком альдегида и аминами по реакции Манниха, при этом выделение из реакционной массы промежуточных гидразонов **9** не требуется.



Использование двухуглеродного нитросинтона позволяет получить 6-нитроазоло[5,1-с][1,2,4]триазины (вариант **D**). Группа N-C-N-N, участвующая в создании триазинового ядра, является частью второго реагента - диазоазола. При конденсации диазопиразола или диазотриазола с нитроуксусным эфиром в щелочной среде с высоким выходом получены 6-нитро-7-оксо-4,7-дигидроазоло[5,1-с][1,2,4]триазины **11**, выделяемые, как правило, в виде солей [1, 17, 18]. При обработке кислотой происходит разложение солей с образованием бессолевых продуктов **12**.

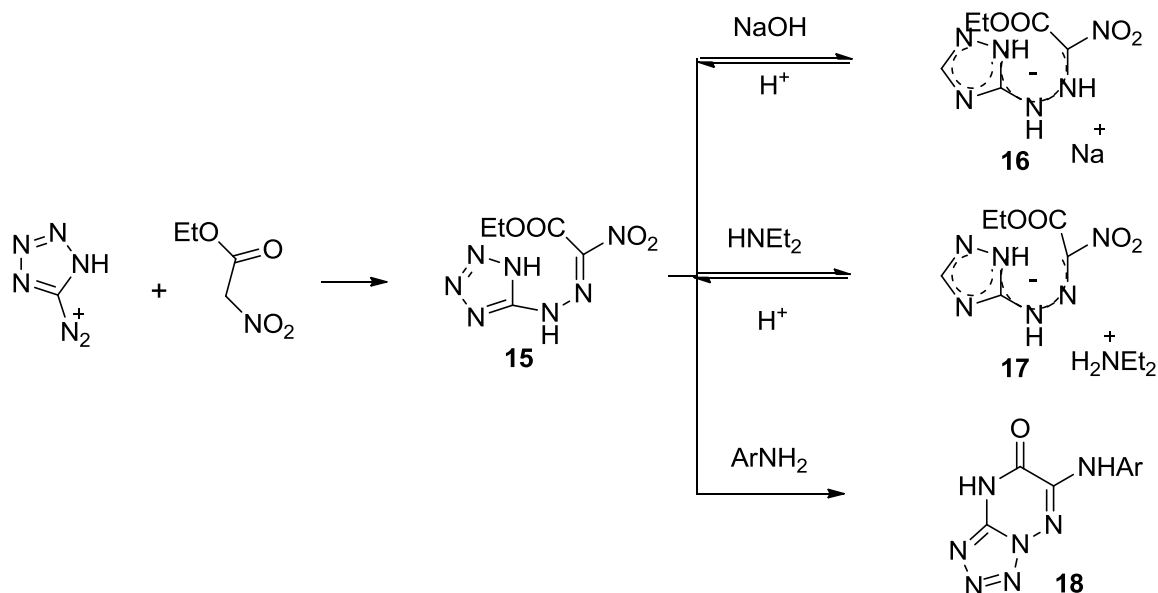


Взаимодействие протекает через стадию образования гидразонов нитроглиоксальной кислоты **13**, которые могут быть выделены



при проведении реакции в присутствии кислоты. Обработка гидразонов **13** гидроксидом натрия или аминами жирного ряда приводит к соответствующим азоло-1,2,4-триазиновым солям **11**, **14**. Представляет интерес термическая циклизация гидразонов **14**. При нагревании их в растворе или без растворителя до 100-150 °С с хорошими выходами образуются нитросоединения **12** [1, 19].

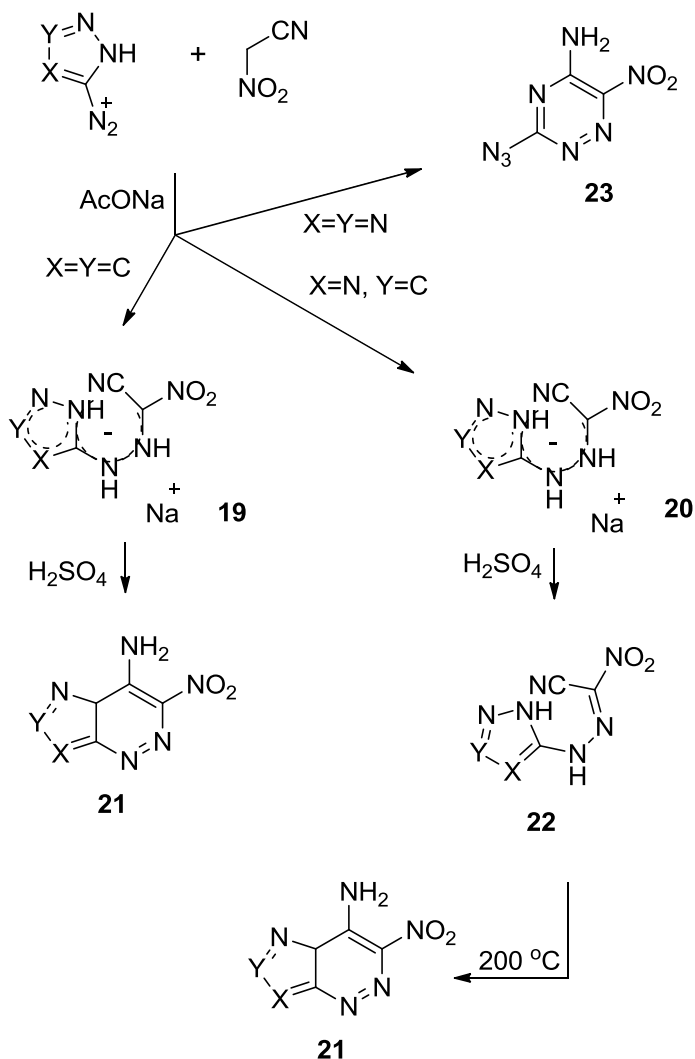
В случае использования тетразола подобные реакции протекают иначе. Взаимодействие останавливается при этом на стадии образования гидразона **15**, который, в отличие от гидразонов **13**, при обработке гидроксидом натрия или $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ дает соответствующие соли гидразонов **16**, **17**. В присутствии ароматических аминов происходит циклизация гидразонов **15**, а нитрогруппа замещается на остаток ариламина и образуются 5-ариламино-6-оксо-6,7-дигидротетразоло[5,1-*b*][1,2,4]триазины **18** [1, 20].



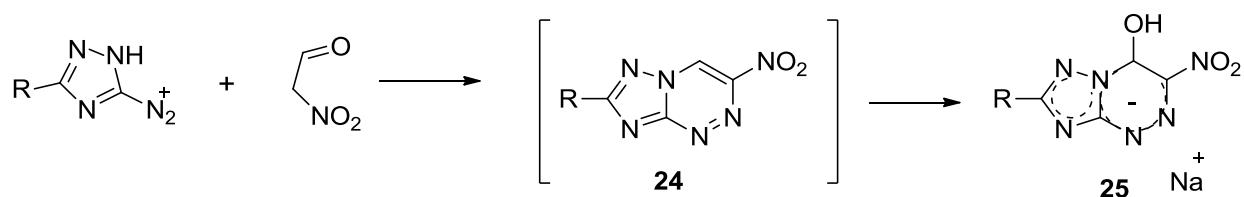
В синтезе нитро-1,2,4-триазинового цикла по варианту **D** возможно применение такого продукта, как нитроацетонитрил. При взаимодействии большинства диазоазолов с нитроацетонитрилом получены натриевые соли азолилгидразонов нитрила нитроглиоксальной кислоты **19**, **20** [1, 21]. Способность к циклизации таких гидразонов определяется природой азольного фрагмента: 6-нитро-7-аминопиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазины **21** получены при обработке гидразонов **19** 40%-ной серной кислотой.

Подкисление солей 1,2,4-триазолилгидразонов **20** в тех же условиях приводит к гидразонам **22**, которые претерпевают термическую

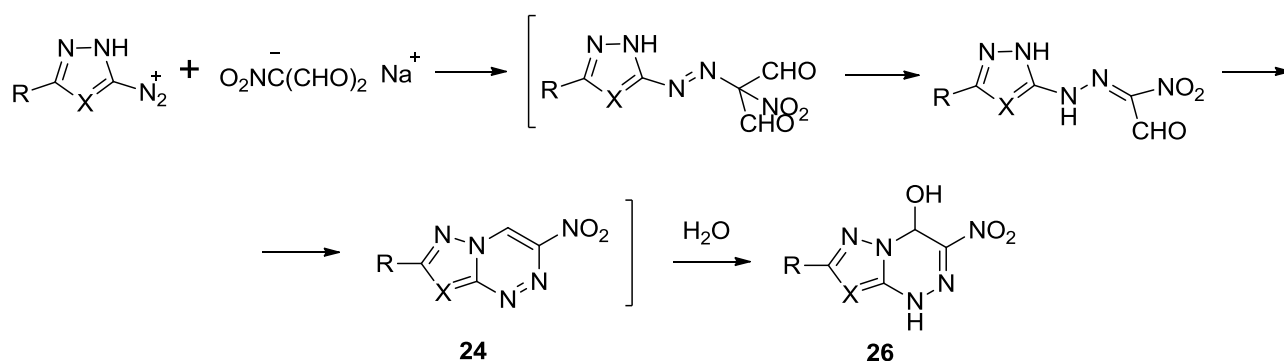
циклизацию при выдерживании их при температуре около 200 °С с образованием 6-нитро-7-амино-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]-триазинов **21**. В результате реакции нитроацетонитрила с диазотетразолом получается еще один нитротриазин - 3-азидо-5-амино-6-нитро-1,2,4-триазин **23** [22]. Превращение промежуточного гидразона в конечный продукт протекает в этом случае в условиях реакции под действием ацетата натрия.



По методу **Д** построение нитро-1,2,4-триазинового цикла можно провести, используя еще один нитросинтон - нитроацетальдегид. В результате конденсации этого соединения с диазо-1,2,4-триазолом образуются натриевые соли 6-нитро-7-гидрокси-4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазина **25**, которые можно рассматривать как анионные сигма-комплексы [23]. Вероятно, в этом превращении образующиеся сначала 6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазины **24** присоединяют воду в щелочной среде, что приводит к соединениям **25**.



В описанных выше синтезах азолоконденсированных производных нитро-1,2,4-триазина **11** и **21** в качестве промежуточных соединений выступают азолилгидразоны эфира и нитрила нитроглиоксальной кислоты **13**, **19**, **20**. Это делает возможным использование для получения нитро-1,2,4-триазинов β-дикарбонильных соединений, которые при сочетании с диазосоединениями легко дают подобные гидразоны. По этой схеме в работах [24, 25] получены 6-нитроазоло[5,1-с][1,2,4]триазины **24**. Эти соединения легко образуют ковалентные сольваты и, как правило, выделяются в виде продуктов **26**.



По аналогичной методике в результате реакции диазотриазолов и нитромалонового эфира могут быть получены 6-нитро-7-оксо-4,7-дигидроазоло[5,1-с][1,2,4]триазины **11** [24].

Литература:

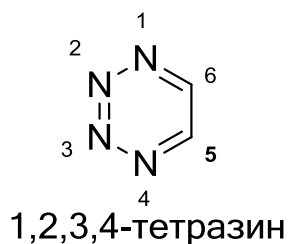
1. Синтез и свойства нитротриазолов / В.Л. Русинов, О.Н. Чупахин // Росс. Хим. Журн. – 1997. – Т. 41, № 2. – С. 103- 114.
2. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Орлова Е. Ю. - Л.: Химия, 1981. - 311 с.
3. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988, т. 1.

4. Нитроазины / Русинов В. Л., Чупахин О. Н.. - Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1991. - 350 с.
5. Synthesis of 1,2,4-triazine-3,5(2*H*,4*H*)-diones containing electro-negative substituents in position 6 / Farkas J. // Coll. Czech. Chem. Comm. – 1983. - Vol. 48, N 9. - P. 2676-2681.
6. Синтез нитро-, нитрозо- и азокси-1,3,5-триазинов путем окисления 2-гидроксиламино-4,6- бис(диметиламино)-1,3,5-триазина / Седова В. Ф., Кривопапов В. П., Мамаев В. П. // Изв. АН СССР. Сер. Химия. – 1987. - № 6. - С. 1433-.
7. Мамаев В. П., Седова В. Ф., Москаленко Г. Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Химия. - 1986, - 4, - с. 954.
8. Окисление гидроксиламино- и нитрозопиримидинов. Синтез замещенных 2- и 4-нитропроизводных / Москаленко Г. Г., Седова В. Ф., Ахметова В. Р. и др. // ХГС. – 1989. - № 9. - С. 1100-1105.
9. Conversion of a primary amino group into a nitroso group. Synthesis of nitroso-substituted heterocycles / Taylor T. C., Chin-Ping Tseng, Rampal J. B. // J. Org. Chem. – 1982. - Vol. 47, N 3. - P. 552-555.
10. / Андреева Т. А., Кривопапов В. П., Ерошкин В. И., Мамаев В. П. // Изв. АН СССР. Сер. химия, 1987. - № 5. – С. 1196.
11. / Schafer H., Gevald K. // J. Prakt. Chem. - 1980. – Vol. 322, N 1. - P. 87.
12. / Hehn W. E., Zawadzka H. // Roczn. Chem. – 1964. - Vol. 38, N 2. - P. 557.
13. П. Дубенко Р. Г., Дыченко А. И., Горбенко Е. Ф. и др. // Ж. орг. хим. – 1983. - Т. 19, N 1. - С. 65.
14. Cyclization of arylhydrazones of nitroformaldehyde and its derivatives / A. I. Dychenko, L. S. Pupko, P. S. Pel'kis // Chem. Heterocycl. Compds. – 1974. - Vol. 10, N 3. - P. 372-374.
15. Дыченко А. И., Пупко Л. С. // Укр. хим. ж. - 1974. – Т. 40, N 11. – С. 1220.
16. Synthesis of substituted 2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazines from nitroformaldehyde arylhydrazones / A. I. Dychenko, L. S. Pupko, P. S. Pel'kis // Chem. Heterocycl. Compds. – 1975. – Vol. 11, N 9. - P. 1125-1126.
17. Синтез нитропроизводных азоло[5,1-с][1,2,4]триазина / Русинов В. Л., Петров А. Ю., Постовский И. Я. // ХГС. – 1980. - № 9. - С. 1283-1285.

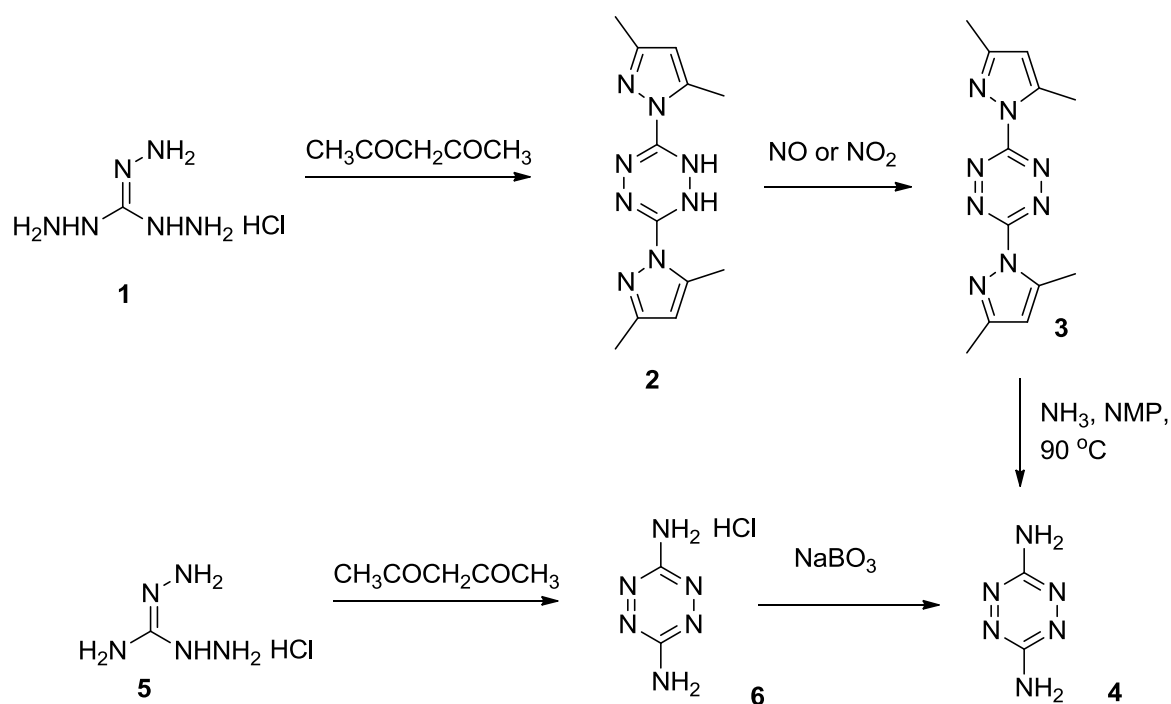
18. Русинов В. Л., Уломский Е. Я., Чупахин О. Н. и др. // Хим.-фарм. ж. – 1990. - Т. 24, N 9. - С. 41.
19. Новое в химии азинов. Тезисы докладов И Всесоюзного совещания по химии азинов / Чупин А. И., Матерн А. И., Русинов В. Л., Тумашов А. А. - Свердловск, 1985. - С. 142.
20. Циклизация с участием гидразонов нитроглиоксальной кислоты. Синтез и структура тетразоло[5,1-*b*][1,2,4]триазинов / Русинов В. Л., Драгунова Т. В., Зырянов В. А и др. // ХГС. - 1986. - № 12. – С. 1668-1672.
21. Нитроазины. 3. Нитроацетонитрил в синтезе нитроазинов / Русинов В. Л., Петров А. Ю., Чупахин О. Н и др. // ХГС. – 1986. - № 5. - С. 682-688.
22. Синтез и превращения 3-азидо-5-амино-1,2,4-триазинов / Русинов В. Л., Драгунова Т. В., Зырянов В. А и др. // ХГС. – 1984. - № 4. - С. 557-561.
23. Нитроазины. 4. Устойчивые анионные σ -аддукты конденсированных нитротриазинов / Русинов В. Л., Петров А. Ю., Александров Г. Г. Чупахин О. Н. ХГС. – 1994. - № 1. – С. 52-57.
24. Нитроазины. 5. Использование реакции Яппа-Клингемана для синтеза нитротриазинов / Русинов В. Д., Пиличева Т. Д., Чупахин О. Н. и др. // ХГС. – 1986. - № 5. - С. 662-665.
25. Противомикробная активность нитропроизводных азоло[1,5-*a*]пиримидина и азоло[5,1-*c*][1,2,4]триазина/ Русинов В. Л., Мясников А. В., Пиличева Т. Л. и др. // Хим.-фарм. ж. - 1990. - Т. 24, N 1. – С. 39-40.

2.2 ТЕТРАЗИНЫ

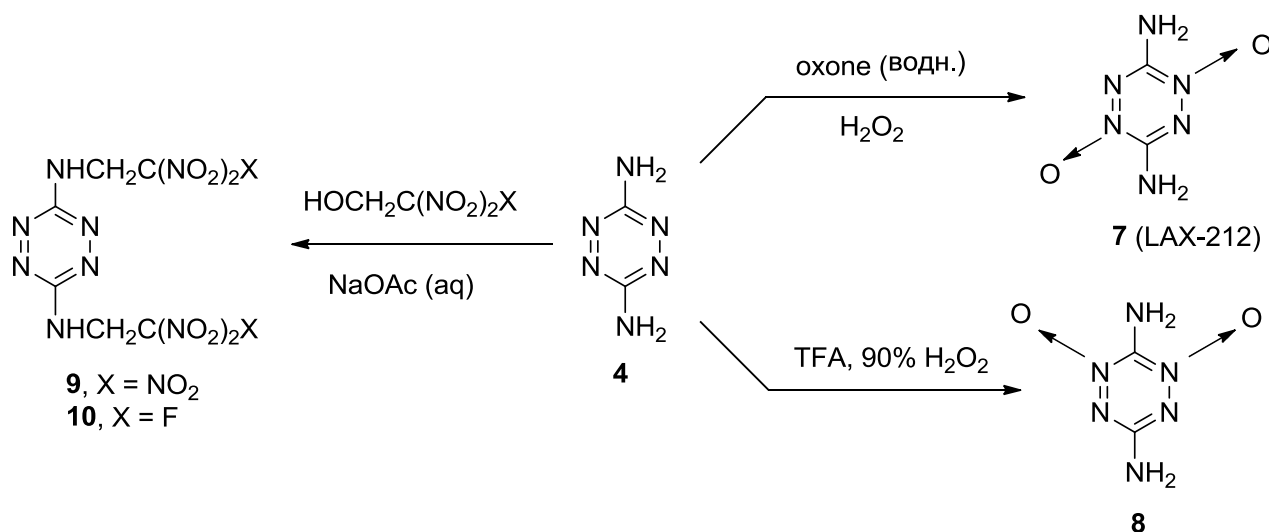
Энергетические материалы на основе 1,2,3,4-тетразина – одного из трех возможных изомеров тетразиновых изомеров представляют значительный интерес. 1,2,4,5-тетразиновая кольцевая система обладает высоким содержанием азота, высокой положительной теплотой образования и большой плотностью кристаллов – важными свойствами высокоэнергетических соединений. Кроме того, они проявляют нечувствительность к трению, удару и электростатическому разряду [1].



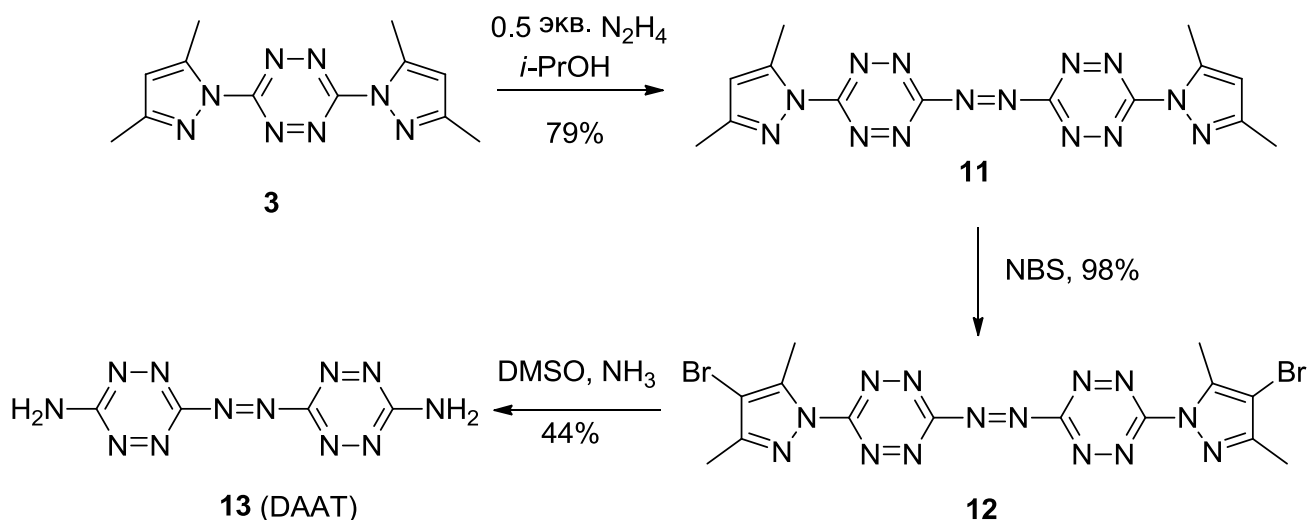
Исходным веществом для синтеза других 1,2,4,5-тетразинов служит 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразин **4**. Его синтезируют путем конденсации гидрохлорида триаминогуанидина **1** и 2,4-пентандиона с последующим окислением полученного дигидротетразина **2** в тетразин **3** и обработкой последнего аммиаком под давлением [2]. 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразин **4** также синтезируют путем конденсации гидрохлорида 1,3-диаминогуанидина **5** и 2,4-пентандиона, с последующим окислением полученного дигидротетразина **6** перборатом натрия [3].



Окисление 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразина (**4**) оксоном в присутствии перекиси водорода дает 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразин-2,4-диоксид **7** (LAX-112) [4]. Эта же реакция с 90%-ной перекисью водорода в трифторуксусной кислоте дает 3-амино-6-нитро-1,2,4,5-тетразин-2,4-диоксид **8** [5]. Обработка 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразина **4** 2,2,2-тринитроэтанолом и 2,2-динитро-2-фторэтанолом приводит к продуктам конденсации Манниха **9** и **10**, соответственно [5, 6].

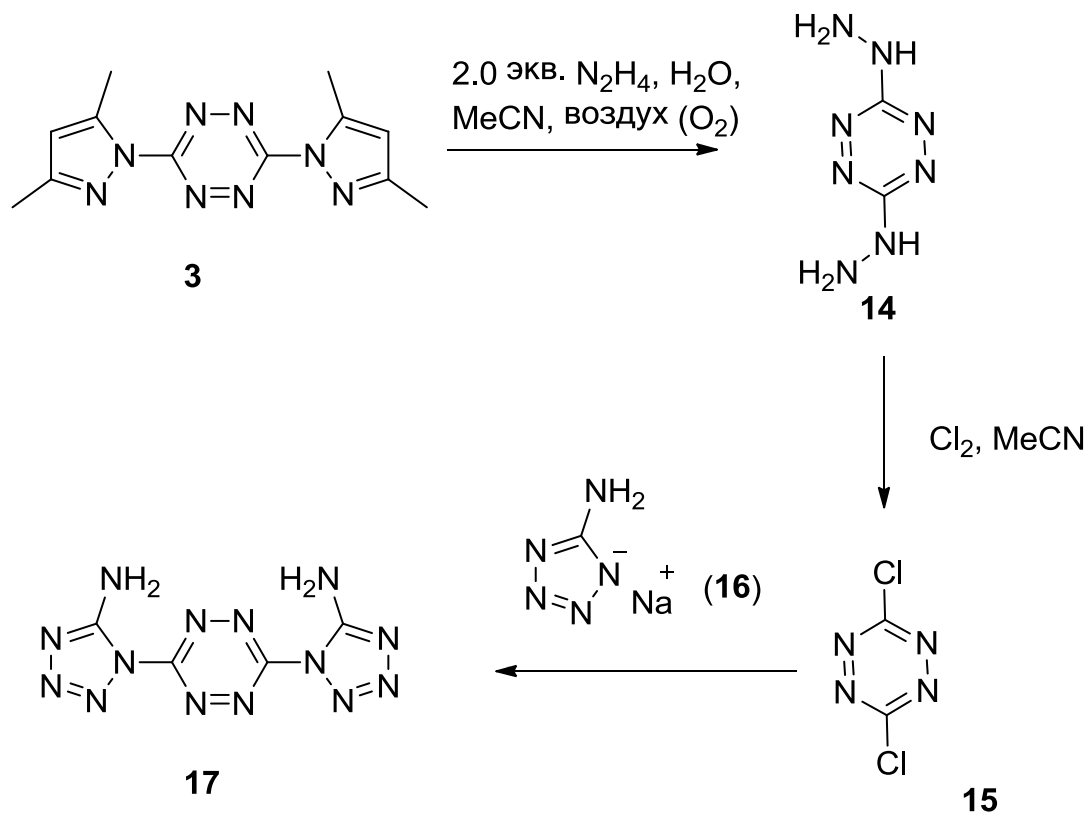


Химики [7] из Лос-Аламосской национальной лаборатории обработали бис(пиразоил)тетразин **3** 0,5 эквивалентами гидразингидрата и получили азотетразин **11**; окисление последнего N-бромсукцинимидом с последующей обработкой аммиаком в ДМСО дает 3,3'-азо-бис-(6-амино-1,2,4,5-тетразин) **13** (DAAT). DAAT имеет очень большую положительную теплоту образования, первоначально оценивавшуюся [7] в 862 кДж/моль, хотя недавняя работа [8] сообщает, что она может достигать 1035 кДж/моль.

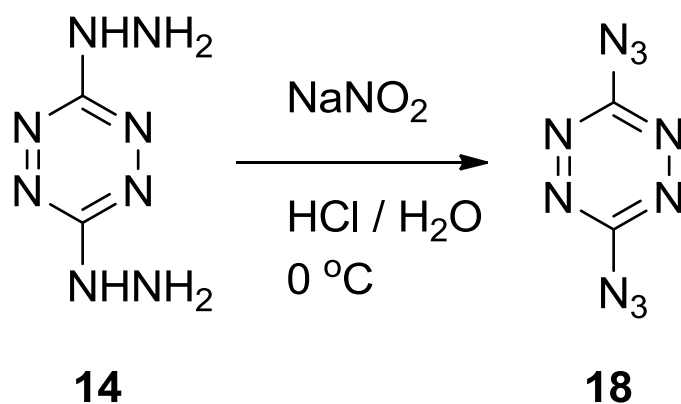


Обработка бис(пиразоил)тетразина **3** избытком гидразингидрата дает 3,6-бис(гидразино)-1,2,4,5-тетразин **14**, соединение, которое может найти применение в качестве энергетической добавки в высоко-

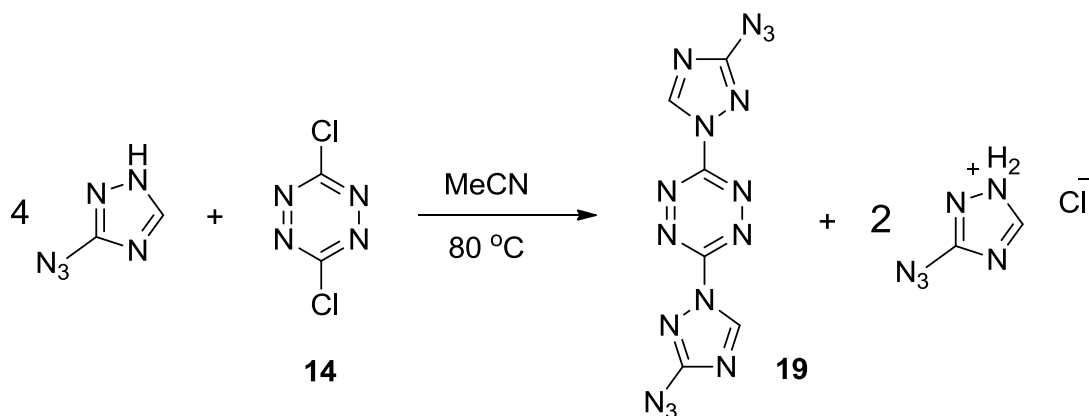
эффективные топлива [9]. Были описаны некоторые соли **14**, в том числе динитрат и диперхлорат. 3,6-дихлор-1,2,4,5-тетразин **15**, продукт обработки **14** хлором в ацетонитриле, вступает в реакцию с натриевой солью 5-аминотетразола **16**, давая **17** ($C_4H_4N_{14}$ - 79% N) [9].



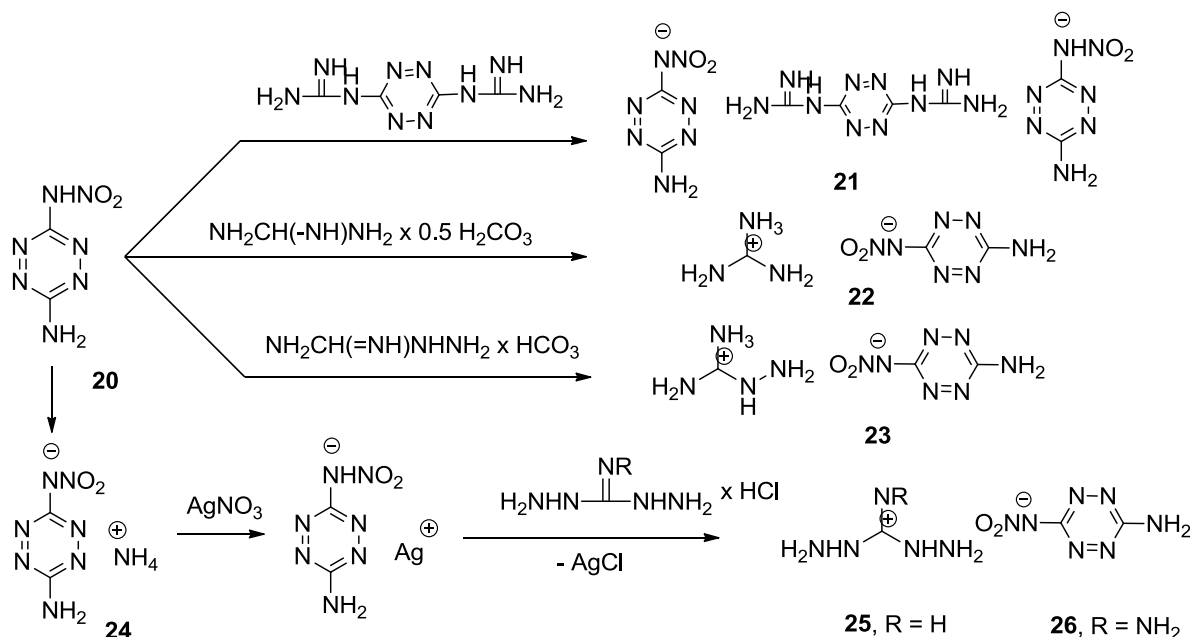
Бис(гидразино)-1,2,4,5-тетразин **14** служит исходным веществом для синтеза 3,6-бис(азидо)-1,2,4,5-тетразина **18** – чрезвычайно чувствительного ВВ с высоким содержанием азота (C_2N_{10} – 85% N) [10]:



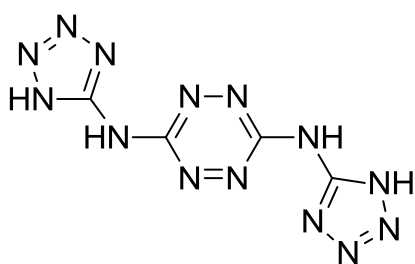
Взаимодействие 3,6-дихлор-1,2,4,5-тетразина **15** и 3-азидотетразола приводит к 3,6-бис(3-азидо-1,2,4-триазол-1-ил)-1,2,4,5-тетразину **19** – ВВ, по свойствам очень близкому к гексогену [11]:



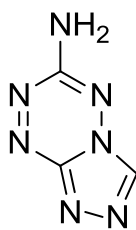
В качестве перспективных высокоэнергетических материалов выступают нитраминопроизводные 1,2,4,5-тетразина. На основе 3-амино-6-нитрамино-1,2,4,5-тетразина **20** были получен ряд его гуанидиниевых солей **21-26**, довольно стабильных кристаллических соединений с высокой плотностью и теплотой образования [12]:



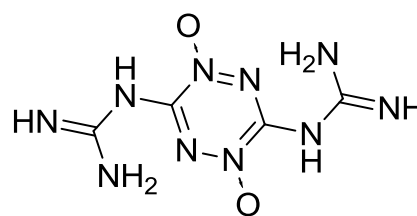
Среди других высокоэнергетических материалов на основе 1,2,4,5-тетразина, полученных в том числе в последнее время, интерес представляют соединения **27** [7], **28** [9], **29** [13], **30** [14] и **31** [15].



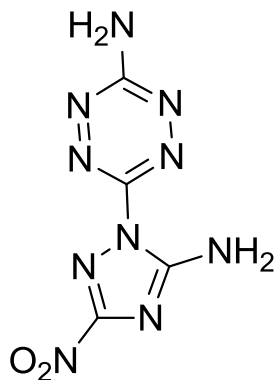
27



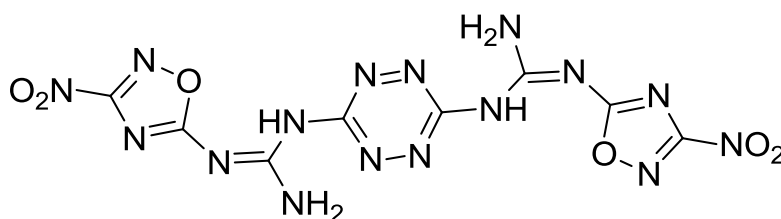
28



29



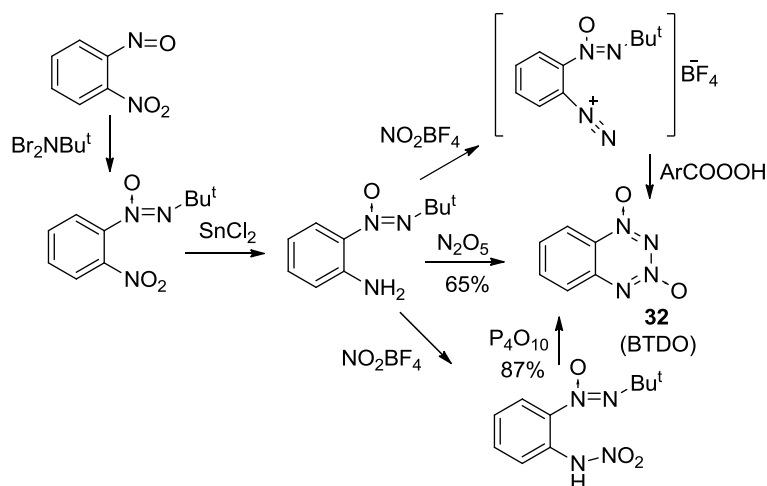
30

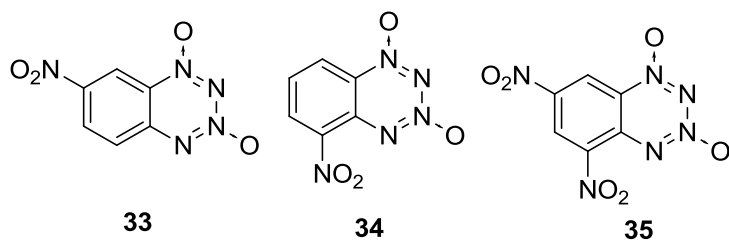


31

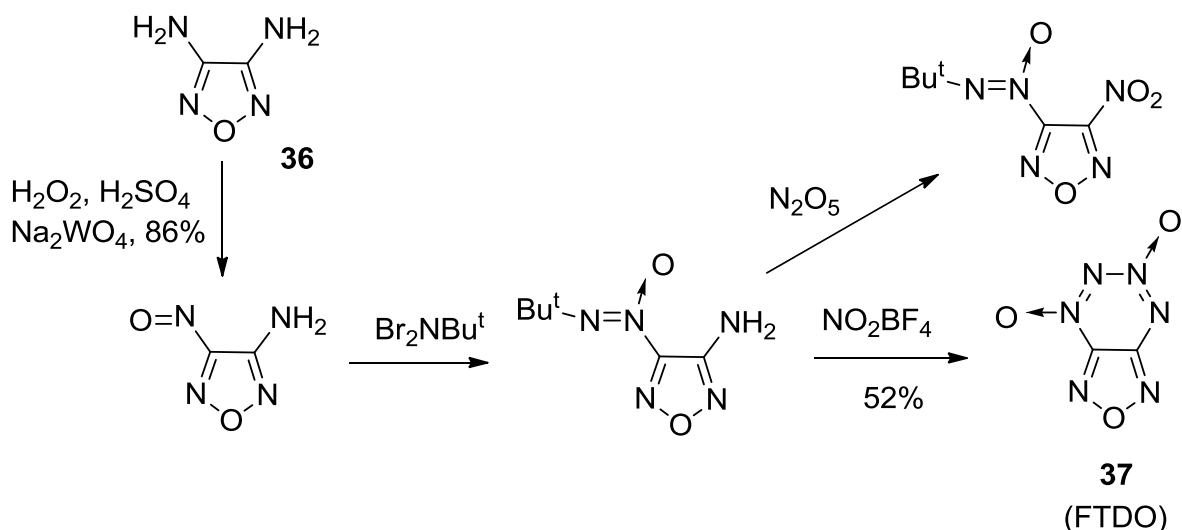
Цикл 1,2,3,4-тетразина неустойчив, получено и описано лишь одно его конденсированное производное [16]. Известный интерес представляют более устойчивые производные 5,6-дигидро-1,2,3,4-тетразина (преимущественно, конденсированные с другими гетероциклами 5,6-дигидро-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды).

Чураков и др. впервые получили устойчивый бензо[е][1,2,3,4]тетразин-1,3-диоксид **32** (BTDO), проявляющий взрывные свойства, но служащий, главным образом, как исходное соединение для синтеза более энергоемких веществ. Нитрованием BTDO могут быть получены высокоэнергетические нитропроизводные **33-35**[17-19].

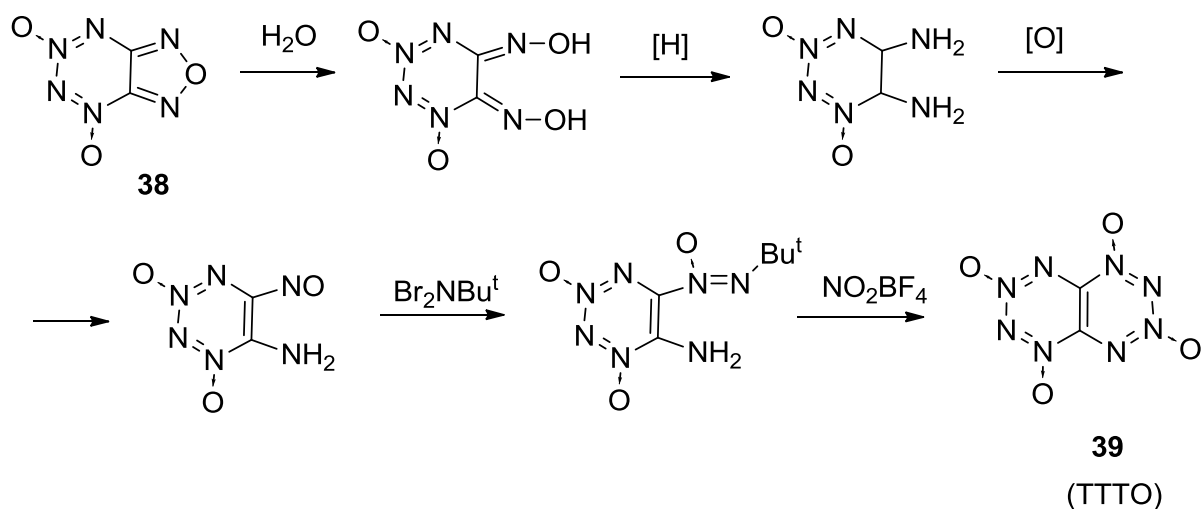




Последовательным окислением 3,4-диаминофуразана **36** может быть получен фуразано[3,4-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид **37** (FTDO) [20]:

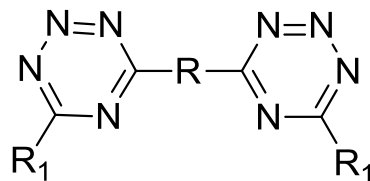
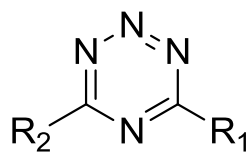


Гидролизом сопряженного фуразанотетразина **38** с последующей достройкой цикла может быть получен [1,2,3,4]тетразино[5,6-*e*][1,2,3,4]тетразин-1,3,5,7-тетраоксид **39** (TTTO) [21]:



Ароматический 1,2,3,5-тетразиновый цикл также нестабилен и попытки получить производные на его основе пока не увенчались успехом. Однако, согласно теоретическим расчетам, соединения типа

40 и **41** должны быть довольно устойчивы, иметь высокие плотность и теплоту образования, т.е. представлять собой перспективные энергоемкие материалы [22]:



40a: $R_1 = R_2 = \text{NO}_2$

40b: $R_1 = \text{C}(\text{NO}_2)_3$, $R_2 = \text{NF}_2$

40c: $R_1 = \text{C}(\text{NO}_2)_3$, $R_2 = \text{N}_3$

41a: $R = \text{---}$, $R_1 = \text{C}(\text{NO}_2)_3$

41b: $R = \text{N}=\text{N}$, $R_1 = \text{C}(\text{NO}_2)_3$

Литература:

1. Energetic Nitrogen-Rich Salts and Ionic Liquids / R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J.M. Shreeve // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2006. – Vol. 45, N 22. - P. 3584-3601.
2. An improved synthesis of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine. II: From triaminoguanidine and 2,4-pentanedione / G. A. Buntain, M. D. Coburn, B. W. Harris, M. A. Hiskey, K.-Y. Lee, D. G. Ott // *J. Heterocycl. Chem.* - 1991. – Vol. 28, N 8. – P. 2049-2050.
3. An improved synthesis of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine. I / M. D. Coburn, D. G. Ott // *J. Heterocycl. Chem.* – 1990. – Vol. 27, N 7. – P. 1941-1945.
4. Oxidations of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine and 3,6-bis(S,S-dimethylsulfilimino)-1,2,4,5-tetrazine / M. D. Coburn, M. A. Hiskey, K.-Y. Lee, D. G. Ott, M. M. Stineciphier // *J. Heterocycl. Chem.* – 1993. – Vol. 30, N 6. – P. 1593-1596.
5. Z. Xizeng and T. Ye, ‘Synthesis and Properties of Tetrazine Explosives’, in *Proc. International Symposium on Pyrotechnics and Explosives*, China Academic Publishers, Beijing, China, 241 (1987).
6. J. C. Bottara and R. J. Schmitt, *New Nitration Concepts. Final Report 1987*, SRI International, Menlo Park, CA [AD-A187518].
7. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): a novel high-nitrogen energetic material / D. E. Chavez, R. D. Gilardi, M. A. Hiskey // *Angew. Chem.* - 2000. – Vol. 112, N 10. – P. 1861-1863.

8. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis(6-Amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT – a new promising nitrogen-rich compound / S. Lobbecke, J. Kerth // *Propell. Explos. Pyrotech.* - 2002. – Vol. 27, N 3. - P. 111-118.
9. Synthesis of the bi-heterocyclic parent ring system 1,2,4-triazolo[4,3-*b*][1,2,4,5]tetrazine and some 3,6-disubstituted derivatives / D. E. Chavez, M. A. Hiskey // *J. Heterocycl. Chem.* - 1998. – Vol. 35, N 6. - P. 1329-1332.
10. 3,6-Di(azido)-1,2,4,5-tetrazine: a precursor for the preparation of carbon nanospheres and nitrogen-rich carbon nitrides / M. H.V. Huynh, M. A. Hiskey, J. G. Archuleta, E. L. Roemer, R. Gilardi // *Angew. Chem.* – 2004. – Vol. 43, N 42. - P. 5658-5661.
11. Synthesis of 3,6-bis(3-azido-1,2,4-triazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine / D. E. Chavez, R. D. Gilardi // *Journal of Energetic Materials.* - 2009. – Vol. 27, N 2. - P. 110-117.
12. 3-Amino-6-nitroamino-tetrazine (ANAT)-based energetic salts / H. Gao, R. Wang, B. Twamley, M. A. Hiskey, J. M. Shreeve // *Chem. Commun.* – 2006. – Vol. 38. - P. 4007–4009.
13. Tetrazine explosives / D. E. Chavez, M. A. Hiskey, D. L. Naud // *Propell. Explos. Pyrotech.* - 2004. – Vol. 29, N 4. - P. 209-215.
14. 1,2,4,5-tetrazine based energetic materials / D. E. Chavez, M. A. Hiskey // *Journal of Energetic Materials.* - 1999. – Vol. 17, N 4. - P. 357-377.
15. Synthesis and characteristics of a novel, high-nitrogen, heat-resistant, insensitive material (NOG₂Tz) / Z. Fu, C. He, F.-X. Chen. // *J. Mater. Chem.* - 2012. – Vol. 22. - P. 60-63.
16. Structure of 2-phenyl-1,2,3-triazolo[4,5-*e*][1,2,3,4]tetrazine at 153 K / B. K. Yamaguchi, T. Kaihoh, T. Itoh, A. Ohsawa // *Acta Cryst. C.* - 1991. – Vol. 47. - P. 590-592.
17. The first synthesis of 1,2,3,4-tetrazine-1,3-di-*N*-oxides / A.M. Churakov, S.L. Ioffe, V.A. Tartakovskii // *Mendeleev Commun.* - 1991. – Vol. 1, N 3 - P. 101-103.
18. New approach to the synthesis of benzo[*e*][1,2,3,4]tetrazine 1,3-dioxides / A.E. Frumkin, A.M. Churakov, Y.A. Strelenko, et. al. // *Russian Chemical Bulletin.* - 2000. – Vol. 49, N 3. - P. 482-486.
19. 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides — A new class of heterocyclic compounds/ A.M. Churakov, S.L. Ioffe, Y.A. Strelenko, et. al. // *Bulletin*

of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science, 1990. - Vol. 39. - P. 639-640.

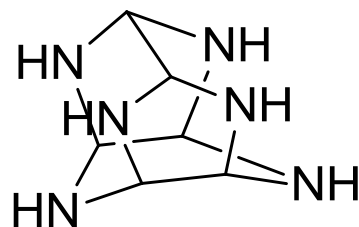
20. Synthesis of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-*e*][1,2,3,4]tetrazine 4,6-di-*N*-oxide / Churakov A. M., Ioffe S. L., Tartakovskii V. A. // *Mendeleev Commun.* – 1995. – Vol. 5, N 6. - P. 227-228.

21. H. Shechter, M. Venugopal, D. Srinivasulu. ADA445136, 2005.

22. Molecular Design of 1,2,4,5-Tetrazine-Based High-Energy Density Materials / T. Wei, W. H. Zhu, X. W. Zhang; Y. F. Li, H. M. Xiao // *J. Phys. Chem. A.* - 2009. - Vol. 113, N 33. - P. 9404-9412.

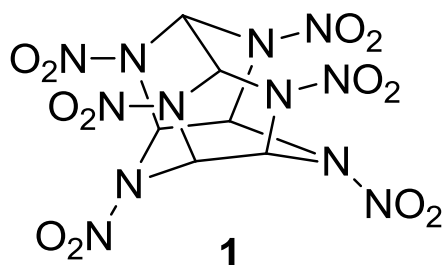
3 КАРКАСНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

В настоящее время нитрамини на основе каркасных гетероциклов, таких, как 1,3,5,7-тетраазатетрацикло[3,3,1,1]декан (тетраазаадамантан, уротропин) и гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (гексаазаизовюрцитан), приобретают большое значение как перспективные высокоэнергетические соединения, превосходящие по некоторым свойствам другие взрывчатые вещества. Они имеют высокую плотность, что улучшает их взрывчатые характеристики без увеличения чувствительности к механическим воздействиям. Высокое содержание водорода в каркасных гетероциклах (в отличие от ароматических гетероциклических соединений) приводит к повышению теплоты взрывчатого превращения и снижению средней молекулярной массы продуктов взрыва [1].



гексаазаизовюрцитан

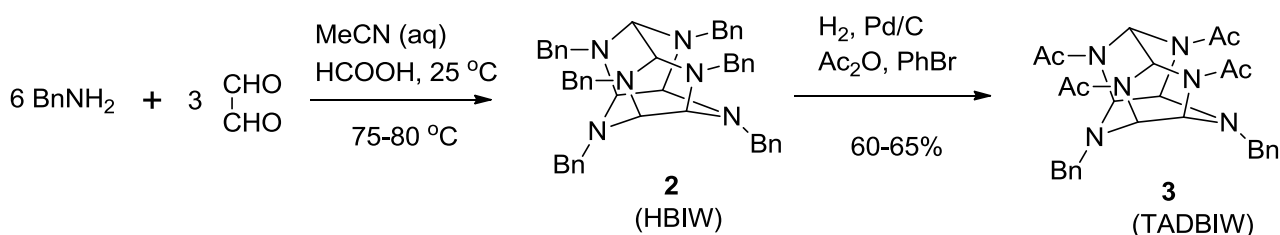
Исследований, посвященные получению ВВ на основе каркасных гетероциклов, сравнительно немного, причем большинство из них касается методов синтеза 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (гексанитрогексаазаизовюрцитана, HNIW, CL-20).



(CL-20)

2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан **1** (HNIW), известный как CL-20, был впервые синтезирован Нильсеном и сотрудниками [2] и остается на данный момент наиболее мощным неядерным взрывчатым веществом (скорость детонации ~ 9380 м/с, $\Delta H_f = +410$ кДж/моль), получаемым в полупромышленном масштабе [3]. Высокая плотность кристаллов CL-20 ($2,04$ г/см³) связана с компактной каркасной структурой изовюрцитана. CL-20 находит применение в высокоэффективных ракетных топливах, и ожидается, что его использование приведет к большим технологическим выгодам в оружейных системах будущего.

Синтез энергетических материалов, содержащих каркасные структуры, часто требует много стадий, которые понижают суммарный выход целевого продукта и чистоту. Нильсен и сотрудники [4] показали, что это не всегда так, найдя, что 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан **2** (HBIW) может быть синтезирован в одну стадию с хорошим выходом путем реакции бензиламина и глиоксаля в водном ацетонитриле в присутствии каталитических количеств муравьиной кислоты. Восстановительное ацетилирование HBIW гидроксидом палладия на углеороде в уксусном ангидриде в присутствии катализатора - бромбензола дает тетраацетат **3** (TADBIW). Обработка TADBIW эквивалентным количеством тетрафторбората нитрозония в сульфолане с последующей обработкой 12 моль-экв. тетрафторбората нитрония в той же колбе, дает CL-20 (**1**) с 90%-ным выходом.



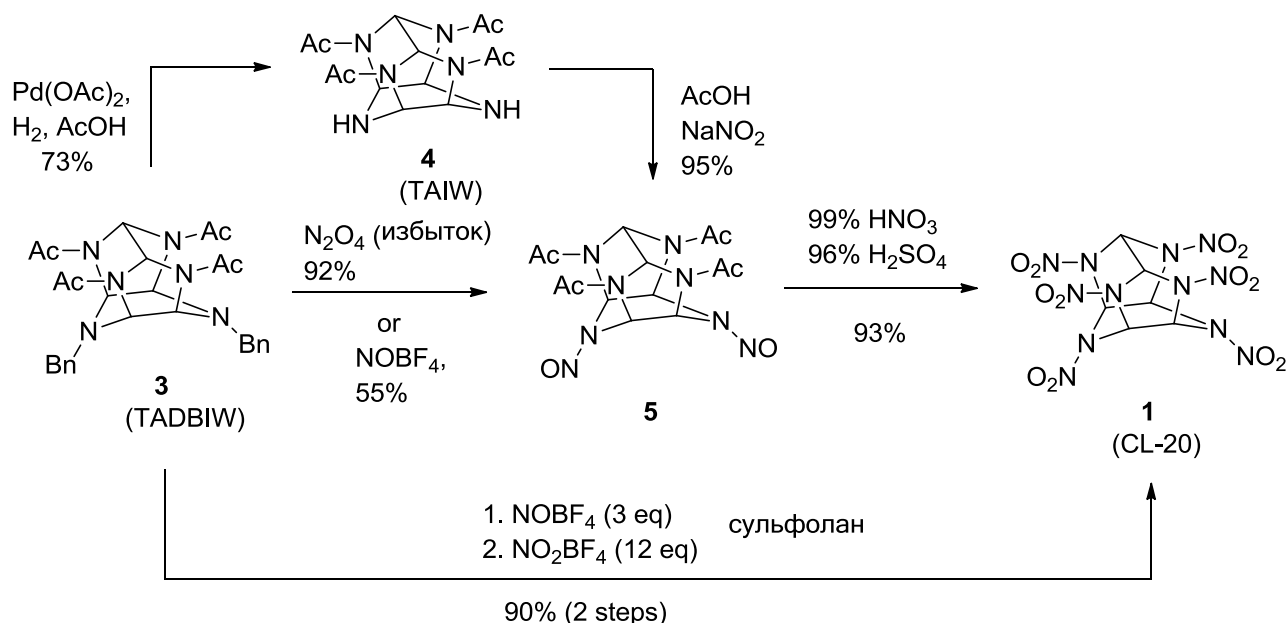
В то время как метод, описанный выше, очень удобен для синтеза CL-20 в лабораторном масштабе, невысокая доступность тетрафторбората нитрония делает необходимыми дальнейшие исследования и разработки [5]. Эксперименты, предпринятые в этом направлении, показали, что динитрозамин **5** может быть получен с высоким выходом по реакции TADBIW с избытком тетраоксида диазота [2, 5] или путем восстановительного дебензилирования водородом в при-

сутствии ацетата палладия в уксусной кислоте с последующим нитрозированием нитритом натрия в уксусной кислоте [5b]. Нитрозамин 5 при обработке нитрующей смесью при 75–80 °С легко превращается в CL-20 с высоким выходом [5a]. В литературе описано и несколько других исследований и модификаций, отличных от оригинального метода:

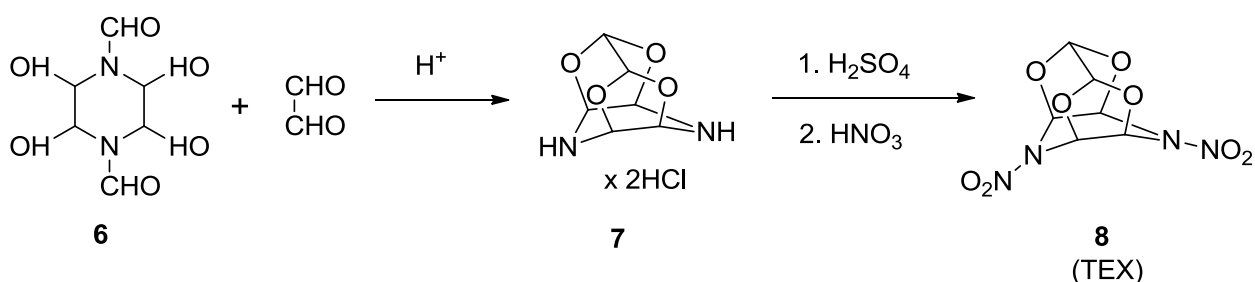
- 1) синтез HBIW из бензиламина и глиоксаля в присутствии минеральной кислоты [5c];
- 2) восстановительное дебензилирование HBIW при разных условиях [5d];
- 3) гидрирование TADBIW в уксусном ангидриде/уксусной кислоте [4d] или муравьиной кислоте [5e] на палладиевом катализаторе с образованием 4,10-диэтил- и 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана, соответственно;
- 4) синтез TADBIW (75%) путем восстановительного дебензилирования HBIW смесью палладий на углероде, уксусный ангидрид, N-ацетоксисукцинимид в этилбензоле [5b, 5f];
- 5) нитролиз динитрозамина 5 тетрафторборатом нитрония (59 %) [2] или абсолютной азотной кислотой (95 %) [5b] с образованием 4,10-динитро-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана, с последующим нитролизом CL-20 при обработке смесью кислот [5b];
- 6) нитрование 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана 4 (TAIW) до CL-20 смесью кислот при 60 °С [5g];
- 7) дебензилирование TADBIW нитратом церия-аммония (CAN) с последующим нитрованием динитратной соли TAIW смесью кислот [5h];
- 8) ацетилирование TAIW уксусным ангидридом [5b, 5h] с последующим нитролизом полученного 2,4,6,8,10,12-тераацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана смесью кислот [5h];
- 9) окислительное дебензилирование–ацетилирование HBIW перманганатом калия в уксусном ангидриде с последующим нитролизом полученного TADBIW с получением CL-20 с хорошим выходом [5i].

Многие из этих нитролитических реакций могут быть проведены с помощью пентоксида диазота в абсолютной азотной кислоте. Агравал и сотрудники [6] синтезировали CL-20 оригинальным спосо-

бом и провели всеобъемлющее исследование его характеристик, тепловых свойств и чувствительности.



4,10-динитро-4,10-диаза-2,6,8,12-тетраоксаизовюрцитан **8** (TEX) был синтезирован Бойером и др. [7] конденсацией 1,4-диформил-2,3,5,6-тетрагидроксипиперазина **6** с тримером глиоксаля, с последующим нитрованием *in situ* полученного дигидрохлорида изовюрцитана **7** медленным постепенным добавлением серной и азотной кислот. TEX менее энергоемкий (скорость детонации ~ 8665 м/с), чем β -НМХ, но имеет более высокую плотность ($1,99$ г/см³) и заявляется как энергетическая добавка в высокоэффективные ракетные топлива.



Стратегии, используемые для синтеза полиазакаркасных нитрамин и нитрозаминов являются объектом прекрасного обзора А. Т. Нильсена [8]. Нильсен обозначил три общих метода [1с]:

- 1) исходя из каркасной структуры, которая включает в себя желаемый гетероцикл. Примерами могут служить схемы синтеза CL-20 и TEX.
- 2) исходя из предшественника каркасной структуры, которая может отличаться от желаемого продукта, но включает конечную структуру в своем каркасе. К этой категории относится синтез гексогена нитролизом уротропина.
- 3) циклизация полинитрамина с получением желаемой каркасной структуры.

Литература:

1. Методы синтеза полициклических нитраминов / С.В. Сысолятин, Г.В. Сакович, В.Н. Сурмачёв // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 1. – С. 724-731.
2. (a) A. T. Nielsen, US Pat. 253 106 (1988); Chem. Abstr., 1998,128, 36971t; (b) A. T. Nielsen, 'Synthesis of Caged Nitramine Explosives', presented at Joint Army, Navy, NASA, Air Force (JANNAF) Propulsion Meeting, San Diego, CA, 17 December, 1987; (c) Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines / A. P. Chafin, S. L. Christian, J. L. Flippen-Anderson, C. F. George, R. D. Gilardi, e.a. // Tetrahedron. – 1998. – vol. 54, N 39. – P. 11793-11812.
3. Thiokol Corporation in the US, as reported by P. Braithwaite, S. Collignon, J. C. Hinshaw, G. Johnstone, R. Jones, V. A. Lyon, K. Poush and R. B. Wardle, in Proc. International Symposium on Energetic Materials Technology, American Defence Preparedness Association (1994); Chem. Abstr., 1996,125, 172464v.
4. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5.9}.0^{3.11}]dodecanes from glyoxal and benzylamines / C. L. Coon, J. L. Flippen-Anderson, C. F. George, R. D. Gilardi, A. T. Nielsen, R. A. Nissan, D. J. Vanderah // J. Org. Chem. – 1990. – Vol. 55, N 5. – P. 1459-1466.
5. (a) Synthesis and Scale-Up of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane from 2,6,8,12-Tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20) / A. J. Belamy, P. Goede, N. V. Latypov, U. Wellmar // Org. Process Res. Dev. - 2000. – Vol. 4, N 3. – P. 156-158; (b) M. Ikeda, T. Kodama and M. Tojo, PCT Int. Appl. WO 96/23792 (1996); Chem. Abstr., 1996, 125, 275920v;

(c) L. F. Cannizzo, W. W. Edwards, T. K. Highsmith, R. B. Wardle, PCT Int. Appl. WO 97/00873 (1997), US Pat. Appl. 493 627 (1995); Chem. Abstr., 1997, 126, 145956w; (d) Reductive debenzylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane / A. J. Bellamy // Tetrahedron. - 1995. – Vol. 51, N 16. – P. 4711-4722; (e) / W. W. Edwards, R. B. Wardle, PCT Int. Appl. WO 97/20785 (1997), US Pat. Appl. 568 451 (1995); Chem. Abstr., 1997, 127, 110983w; (f) M. Ikeda, T. Kodama, M. Tojo, Jpn. Kokai Tokkyo KohoJP 08/208655 [96/208655] (1996); Chem. Abstr., 1996, 125, 301030b; (g) T. Kodama, S. Kawabe, H. Mira, M. Miyake, PCT Int. Appl. WO 98/05666 (1998), Jpn. Pat. Appl. 96/223239 (1996); Chem. Abstr., 1998, 128, 167451w; (h) B. R. Gandhe, G. M. Gore, R. Sivabalan, S. Venugopalan, in Proc. 5th International High Energy Materials Conference and Exhibit, 23–25 Nov, 2005, DRDL, Hyderabad; (i) A novel synthetic route to hexanitrohexaazaisowurtzitane / S. P. Pang, Y. Z. Yu and X. Q. Zhao // Propell. Explos. Pyrotech. - 2005. – Vol. 30, N 6. – P. 442-444.

6. Hexanitrohexaazaisowurtzitane or CL-20 in India: synthesis and characterisation / J. P. Agrawal, B. R. Gandhe, H. Singh, A. K. Sikder, N. Sikder // Def. Sci. J. – 2002. – Vol. 52, N 2. – P. 135.

7. 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]-dodecane / J. H. Boyer, V. T. Ramakrishnan, M. Vedachalam / Heterocycles. – 1990. – Vol. 31, N 3. – P. 479-480.

8. A. T. Nielsen, in Chemistry of Energetic Materials, Eds. G. A. Olah and D. R. Squire, Academic Press, San Diego, CA, Chapter 5, 95–124 (1991).

Учебное издание

Д.А. Пятаков, В.М. Чернышев
**ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ**
Учебное пособие

Техн. ред.: Еримеев Г.А.

Подписано в печать 02.10.2013 г.
Формат 60х90 1/16. Печать офсетная. Усл. п. л. 5,25. Тираж 100 экз.
Издательство «НОК». 346430. Новочеркасск, ул. Дворцовая, 1.
Отпечатано в ООО НПП «НОК» 346430.
Новочеркасск, ул. Просвещения, 155 А.
nok.company@gmail.com